Diss. chem.
28/51

Diss. chem. 20/51

# UEBER DIE
# ALKYLDERIVATE DES ORTHO-OXYCHINOLINS.

## INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG i. Br.

VON

EMIL MOHL

AUS

STUTTGART.

FREIBURG I. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1894.

Bayerische Staatsbibliothek München

Dekan:

Prof. Dr. v. Simson.

Referent:

Prof. Dr. Claus.

Seinen lieben Eltern

in

herzlicher Dankbarkeit

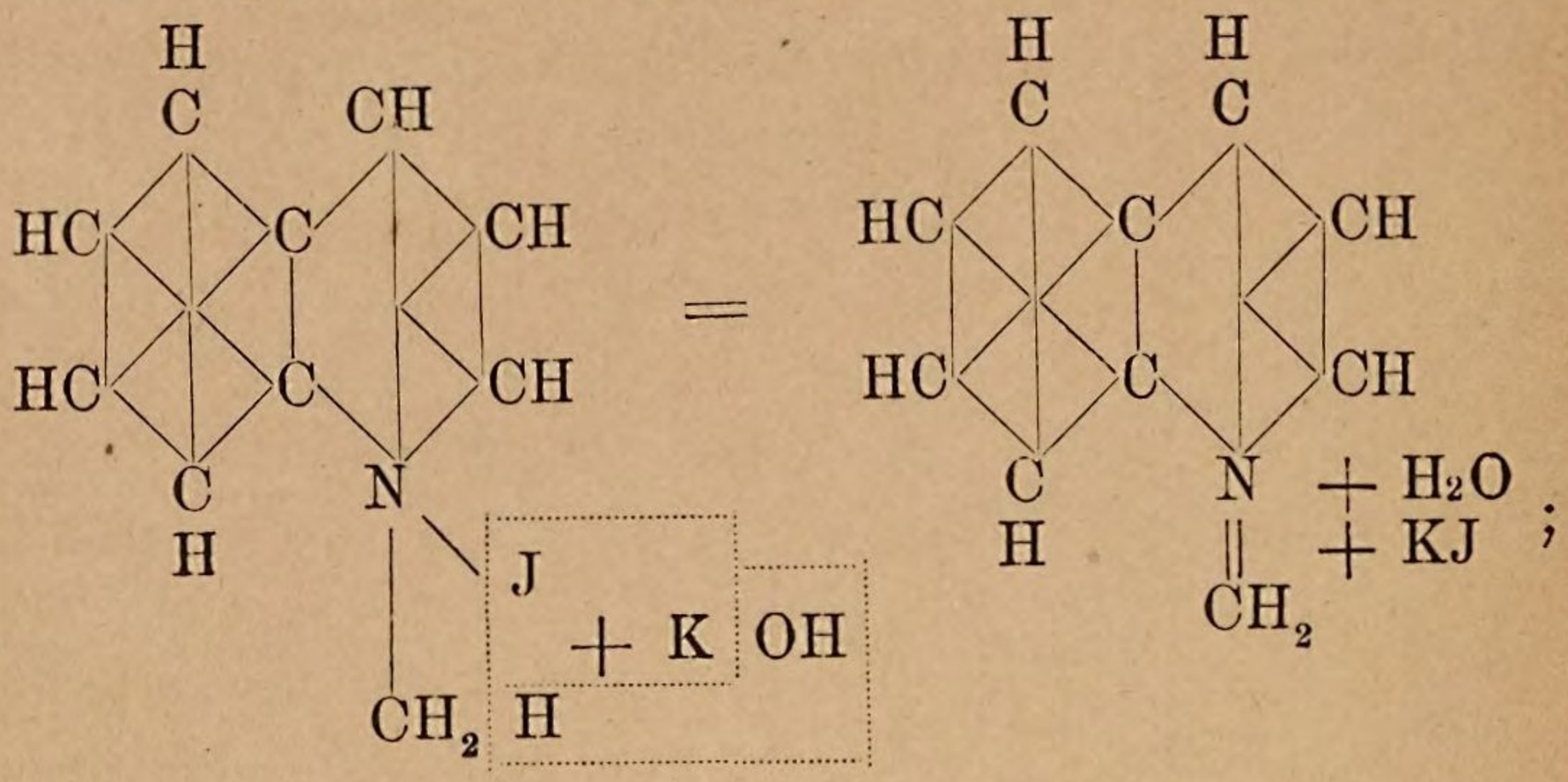
gewidmet

vom Verfasser.

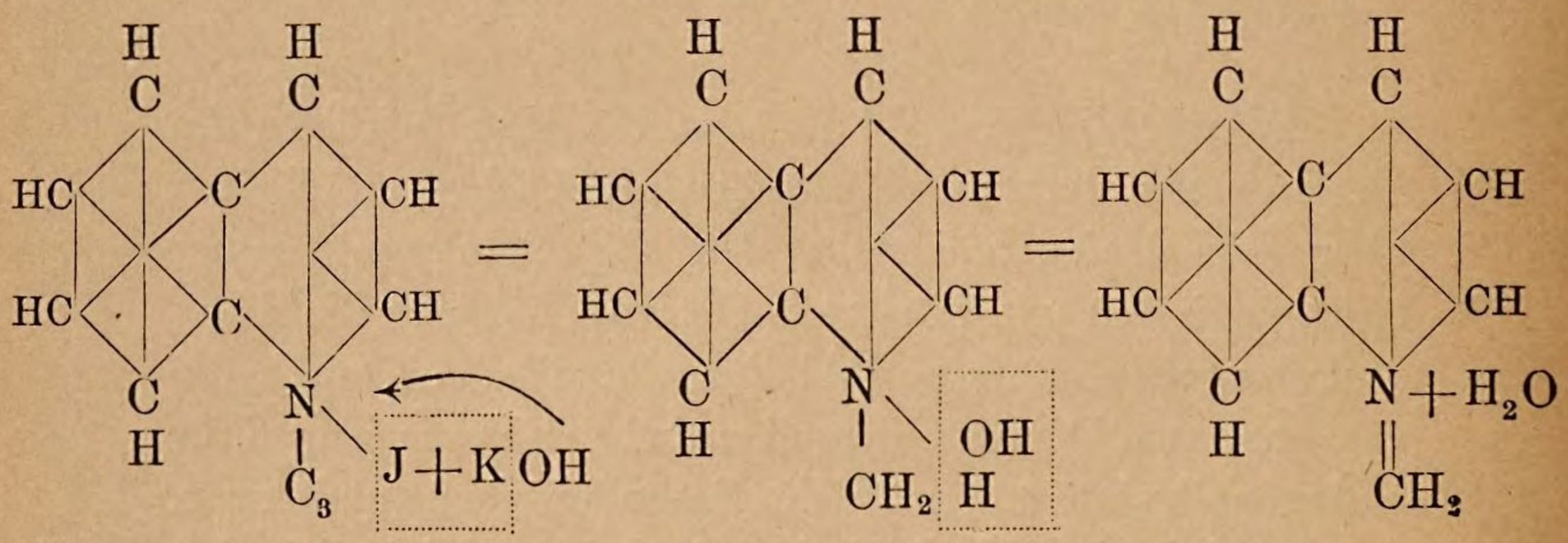
Durch die von Claus und seinen Schülern im Verlaufe der letzten zehn Jahre ausgeführten Arbeiten über die Halogenalkylate des Chinolins und seiner halogenisierten und nitrierten Derivate hat sich die Thatsache ergeben, dass sowohl das Chinolin, als auch die vorgenannten Derivate desselben bei der Verseifung ihrer Halogenalkylate ätherlösliche Basen ergeben und zwar, dass es für den Verlauf der Reaktion gleichgiltig ist, ob Silberoxyd oder Alkali zur Verwendung gelangt.

Diese ätherlöslichen Basen, die sich durch Halogenwasserstoff wieder in die ursprünglichen Alkylate überführen lassen, sind nach der Erklärung von Claus sogenannte Alkylenammoniumbasen und entstehen aus den unbeständigen Ammoniumoxydhydraten durch Abspaltung eines Moleküles Wasser. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema, indem sich entweder Halogenwasserstoff abspaltet und dieser sich dann mit Alkali weiter umsetzt, oder indem das Halogen sich direkt mit Alkali verbindet und das infolge dessen primär

entstehende Ammoniumoxydhydrat, als für sich nicht beständig, Wasser abspaltet:



oder



Auffallenderweise haben nun zahlreiche eingehende Versuche über die Halogenalkylate der Oxychinoline gezeigt, dass bei deren Verseifung im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen keine in Aether lösliche Basen, sondern, gleichviel ob Alkali oder Silberoxyd als verseifende Mittel zur Verwendung gelangen, die sogenannten Ammoniumoxyhydrate entstehen; dieselben sind in Aether vollkommen unlöslich und bilden mit Halogenwasserstoff behandelt natürlich die ursprünglichen Alkylate zurück.

Die Ursache für dieses veränderte Verhalten der Halogenalkylate der Oxychinoline gegenüber denen des

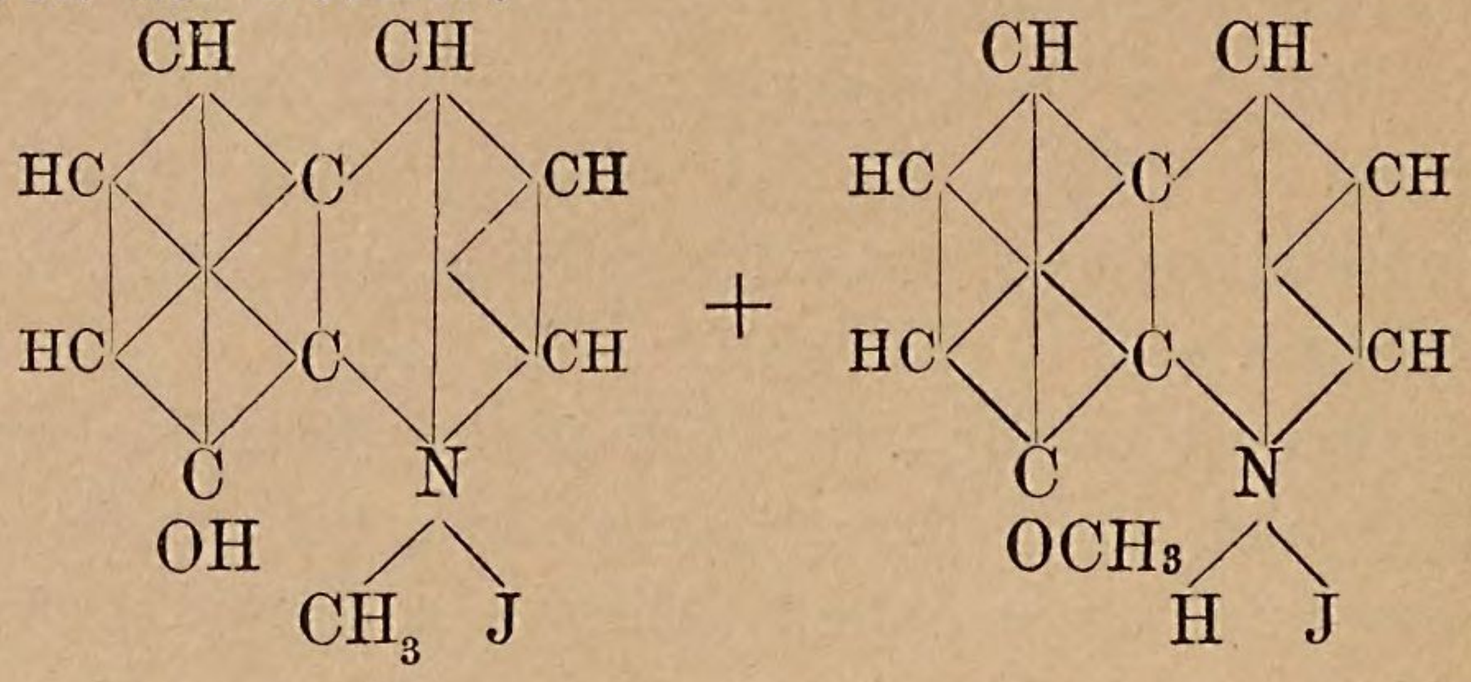
Chinolins und seiner haloganisierten und nitrierten Derivate ist leicht einzusehen; sie kann lediglich darin liegen, dass der Eintritt von Hydroxyl in den Benzolkern des Chinolins eine Aenderung der Funktion des Stickstoffatoms bedingt, in der Weise, dass quaternäre Ammoniumoxydhydrate existenzfähig sind ohne Wasser abzuspalten.

Dabei ist es für den Verlauf der Reaktion gleichgiltig, ob sich die Hydroxylgruppe in ortho-, meta-, para- oder ana-Stellung befindet. Allerdings hatte Claus anfangs geglaubt, annehmen zu müssen, dass es nur das m- und p-Oxychinolin seien, die derartige quaternäre Ammoniumoxydhydrate zu bilden vermöchten, während dagegen bei dem o- und a-Oxychinolin die Alkylenbasen entstünden; spätere Untersuchungen erwiesen indessen diese Ansicht als irrtümlich, indem eben stets bei den Halogenalkylaten aller Oxychinoline, welche die Hydroxylgruppe im Benzolkern enthalten, als Endprodukte der vollständigen Verseifung die quaternären Ammoniumoxydhydrate entstehen.

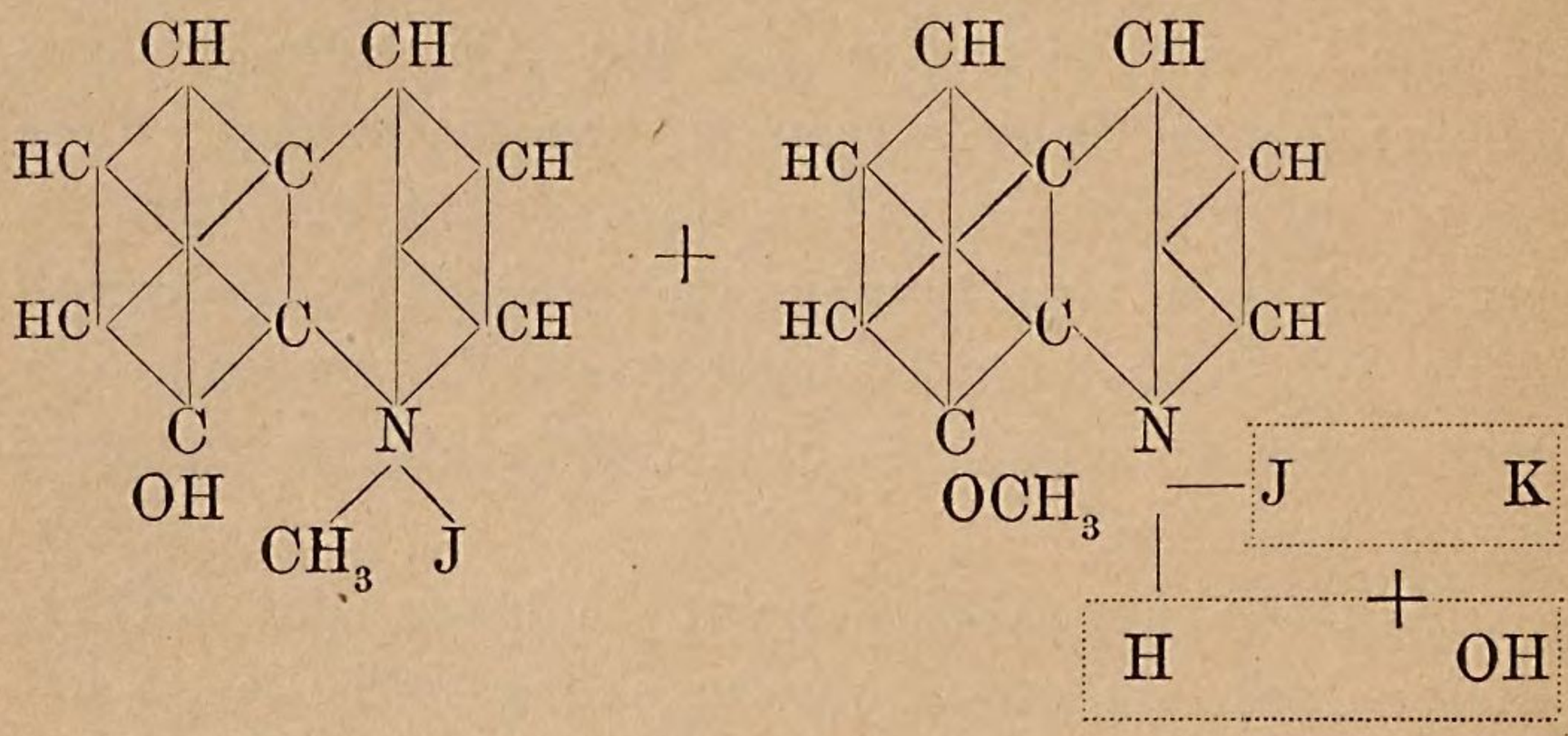
Merkwürdiger Weise zeigt indessen das o-Oxychinolin darin ein etwas abweichendes Verhalten, insofern, als das Jodmethylat desselben mit der Hälfte der nötigen Menge Alkali ein sogenanntes intermediäres Jodid liefert, aus dem erst beim Erwärmen mit einem Ueberschuss von concentriertem Alkali die Base entsteht.

Das Additionsprodukt des o-Oxychinolins mit Jodmethyl ist zuerst von Lippmann und Fleissner [1]) dargestellt worden. Dieselben hatten damals dasselbe jedoch nicht als solches erkannt, sondern kamen auf Grund der Beobachtung, dass dem Jodmethylat beim Verseifen mit verdünntem Alkali in der Kälte nur die Hälfte Jod entzogen wird, um diese merkwürdige Thatsache zu erklären, zu der Annahme, dass das Additionsprodukt mit Jodmethyl kein einfaches Derivat des

Chinolins, sondern die molekulare Verbindung: Jodhydrat des Methoxychinolins plus Oxychinolinjodmethylat sei, von der Formel:



und dass ihre Zerlegung durch verdünnte Alkalien in folgender Weise stattfinde:

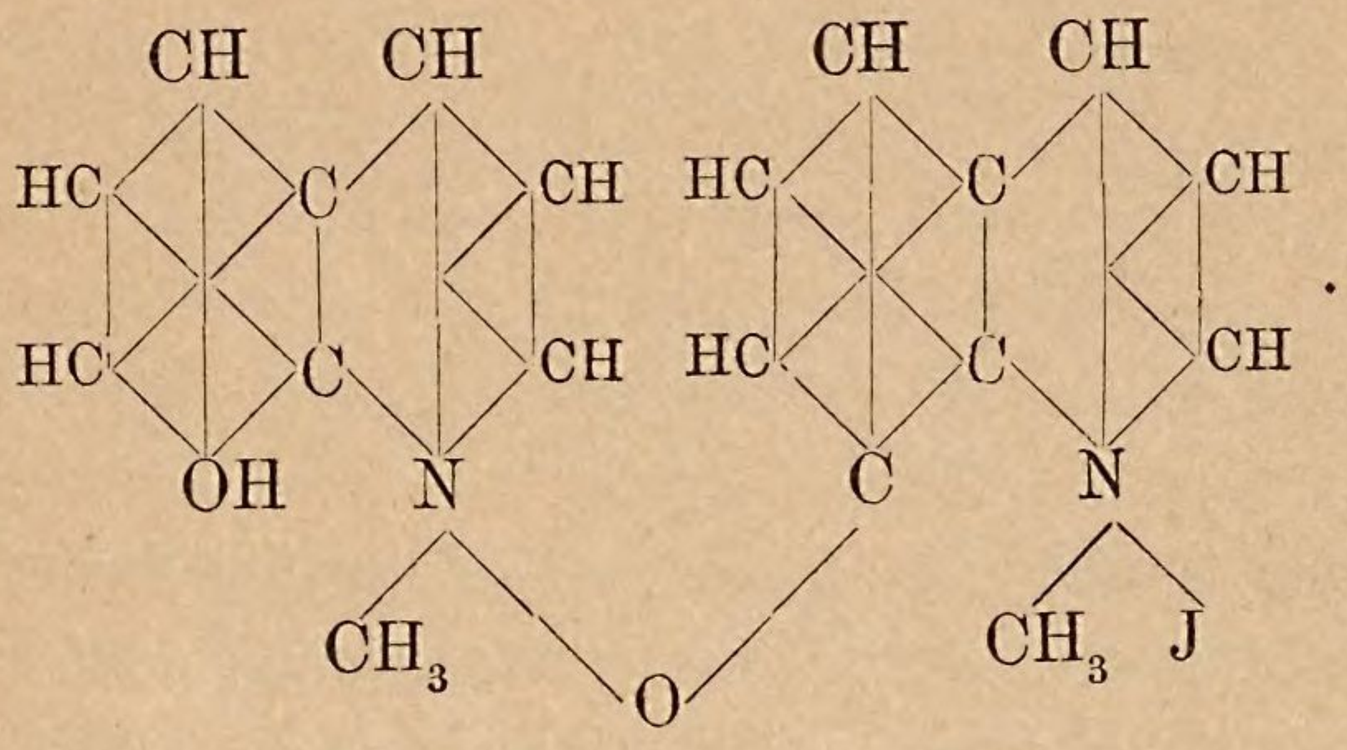


Diese an und für sich unplausible Erklärung veranlasste Claus und Howitz[1]) das Additionsprodukt des o-Oxychinolins mit Jodmethyl darzustellen und es nebst seinen Zersetzungsprodukten näher zu untersuchen. Sie kamen dabei zu dem Resultat, dass das Additionsprodukt ein absolut einheitlicher Körper und keine molekulare Verbindung ist.

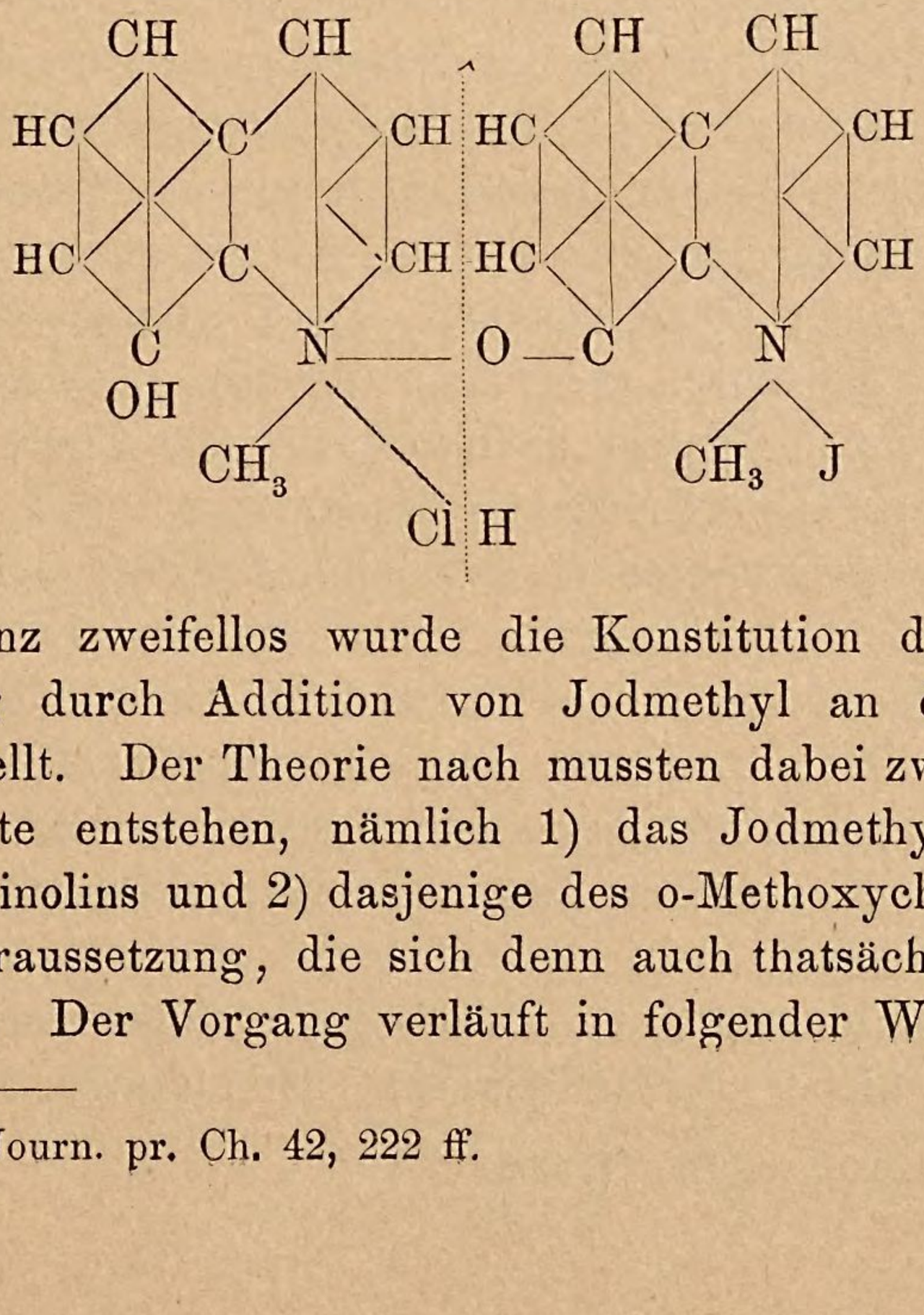
Zur Erklärung der halbentjodeten Verbindung, die durch Einwirkung von verdünnten Alkalien entsteht, kamen sie zu der Annahme, dass das Jodatom des einen Moleküls des Jodmethylats mit dem Hydroxyl-

[1]) Wiener Sitzungsberichte 1889, S. 656.

wasserstoff des zweiten Moleküls zusammentritt und die beiden Reste sich zu einer anhydrischen salzartigen Verbindung von folgender Konstitution vereinigen:



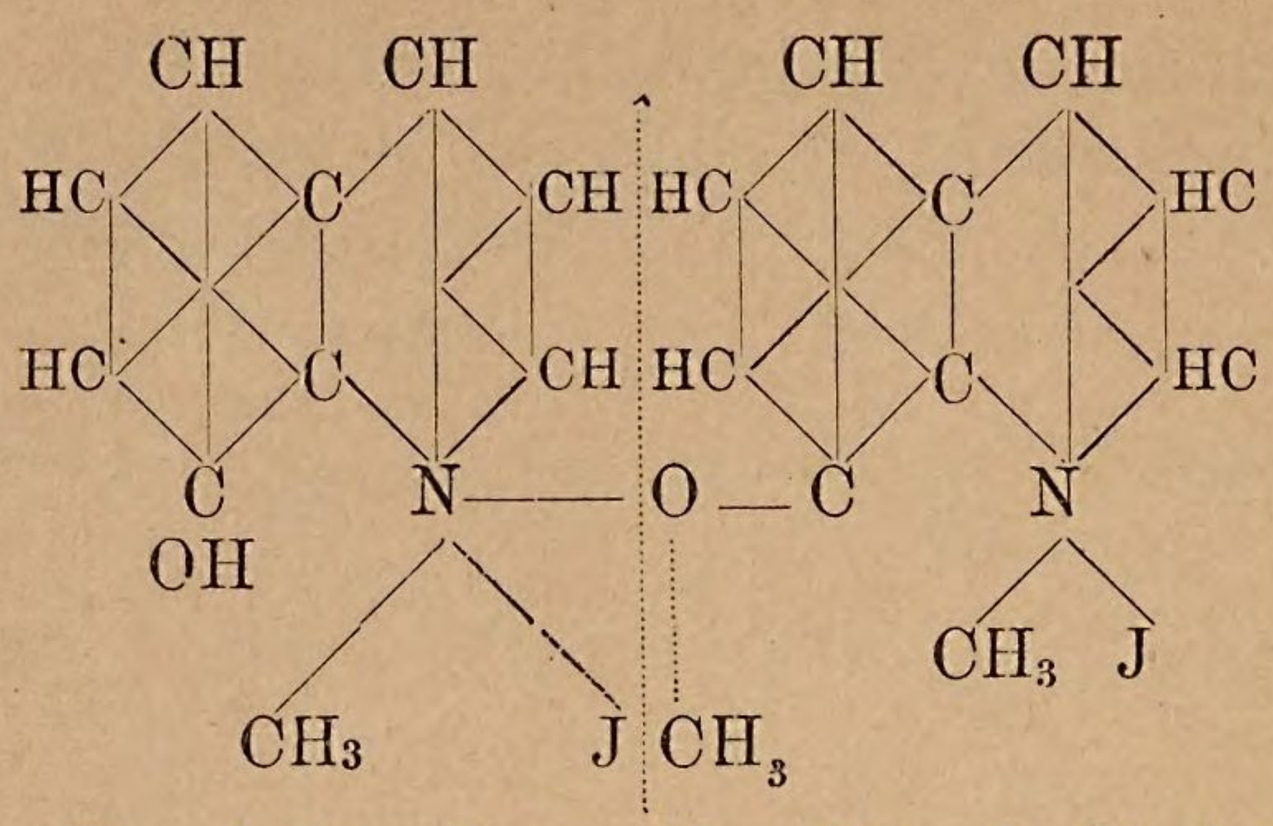

Dass die Verbindung thatsächlich die angegebene Konstitution hat, ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen Salzsäure, durch welche sie in das Oxychinolinjodmethylat und das Oxychinolinchlormethylat zerlegt wird.




Ganz zweifellos wurde die Konstitution der Verbindung durch Addition von Jodmethyl an dieselbe festgestellt. Der Theorie nach mussten dabei zwei Jodmethylate entstehen, nämlich 1) das Jodmethylat des o-Oxychinolins und 2) dasjenige des o-Methoxychinolins, eine Voraussetzung, die sich denn auch thatsächlich bestätigte. Der Vorgang verläuft in folgender Weise:

---

[1]) Journ. pr. Ch. 42, 222 ff.




Der Grund für dieses abweichende Verhalten des Jodmethylats des o-Oxychinolins gegenüber den Halogen-Alkylaten der anderen Oxychinoline, d. h. die Bildung eines intermediären Produktes, ist wohl in der eigentümlichen Peribeziehung zwischen der Hydroxylgruppe und dem Stickstoffatom zu suchen.

Es war nun von Interesse, das Verhalten des Jodmethylats gegen eine andere starke Base, z. B. Aetzbaryt näher zu prüfen. Dabei stellte sich heraus, dass durch Aetzbaryt wohl das intermediäre Produkt entsteht, aber auch nur dieses, gleichviel ob Aetzbaryt in verdünnter Lösung in der Kälte oder in starkem Ueberschuss in der Hitze einwirkt, ein Umstand, der vielleicht in der durch die relativ geringe Löslichkeit des Aetzbaryts in Wasser bedingte schwache Concentration der Lauge seine Erklärung findet.

Dagegen stellten Claus und Howitz[1]) fest, als sie ihre Untersuchungen auf das aus dem Jodmethylat durch Umsetzung mit schwefelsaurem Silber entstehende Methylsulfat ausdehnten, dass dieses auffallender Weise mit wässriger Aetzbarytlösung kein intermediäres Sulfat, sondern stets sofort das quaternäre Ammoniumoxydhydrat bildet.

Hier entstand nun die Frage, ob dieses merkwürdige Verhalten des Methylsulfats, d. h. die Nichtbildung

[1]) Journ. pr. Ch. 45, 259.

eines intermediären Produkts, bedingt werde durch das verwendete Verseifungsmittel (im vorliegenden Fall also Aetzbaryt) oder durch die zweibasische Säure oder durch Zusammenwirken dieser beiden Faktoren. Zur vorläufigen Untersuchung dieser Frage wurde das Methylsulfat mit einer anderen starken Base, nämlich mit Aetzkali zur Umsetzung gebracht und zwar kam genau die Hälfte der zur Neutralisation der Schwefelsäure nötigen Menge Kali zur Anwendung; aus der sofort eintretenden alkalischen Reaktion liess sich schliessen, dass wohl nur die Base und kein intermediäres Produkt entstehe, doch wurde der sichere Nachweis damals nicht geführt.

---

Es war demnach von grossem Interesse, dieses eigenthümliche Verhalten des Methylsulfats einer eingehenden Prüfung zu unterziehen und daran anknüpfend die Untersuchungen weiter auf andere Halogenalkylate des o-Oxychinolins auszudehnen.

Auf gütige Veranlassung des Herrn Professor Dr. Claus habe ich nun die diesbezüglichen Untersuchungen unternommen.

Vor Allem suchte ich den sicheren Nachweis zu führen, dass das Sulfatmethylat thatsächlich kein intermediäres Produkt liefert, und dehnte dann meine Untersuchungen im gleichen Sinne auf die Alkylate mit anderen zweibasischen Säuren aus.

Anschliessend daran wurden einige weitere Halogenalkylate des o-Oxychinolins dargestellt und ihr Verhalten gegen Alkali und Silberoxyd untersucht; speciell sollte dabei festgestellt werden, inwiefern die Grösse des addirten Alkylrests auf die Bildung intermediärer Produkte einen Einfluss ausübt, da sich ja wohl an-

nehmen liess, dass mit der zunehmenden Länge des Alkylrestes die Entstehung solcher Produkte erschwert, bezw. aufgehoben würde.

Des weiteren wurde ein im Benzolkern gebromtes o-Oxychinolin auf seine Additionsfähigkeit von Halogenalkyl geprüft und die Umsetzung der Additionsprodukte mit Alkali und Silberoxyd untersucht.

Schliesslich stellte ich Untersuchungen an über die Spaltung intermediärer Produkte durch verdünnte Säuren; ich suchte hiebei durch Zerlegung der intermediären Produkte der Halogenalkylate mittelst Salpetersäure in Nitratalkylat und Halogenalkylat einerseits und andererseits durch Spaltung der intermediären Verbindungen der entsprechenden Nitratalkylate durch Halogenwasserstoff in Halogenalkylat und Nitratalkylat eine direkte Vergleichung der Spaltungsprodukte zu ermöglichen und damit einen weiteren Beweis für die Constitution der intermediären Produkte zu geben.

Da sich nun gezeigt hatte, dass durch den Eintritt von Hydroxyl in das Chinolin der Charakter desselben in der vorstehend erwähnten Weise geändert wird, so war es von Interesse zu untersuchen, ob der Eintritt von Alkyl in die Hydroxylgruppe wieder ein verändertes Verhalten der Oxychinoline im Sinn des gewöhnlichen Chinolins bedingen würde, d. h. ob alsdann bei der Verseifung mit Alkali oder Silberoxyd ätherlösliche Basen entstehen würden.

Nach den Untersuchungen, die Claus und Howitz[1]) darüber angestellt haben, ist dies wenigstens beim p-Oxychinolin insofern der Fall, als dasselbe mit Alkali eine ätherlösliche Base bildet; dagegen entsteht durch Silberoxyd das in Aether durchaus unlösliche p-Alkyl-oxychinolin-alkyloxydhydrat.

Vorläufige Versuche über die o-Alkyloxychinolin-halogenalkylate und ihre Zersetzung durch Alkali und Silberoxyd sind von Dr. Vis gemacht worden, der dabei feststellen konnte, dass dieselben sowohl mit Alkali wie auch mit Silberoxyd ätherlösliche Basen ergeben.

Behufs eingehenderer Untersuchungen habe ich einige Halogenalkylate des o-Aethoxychinolins dargestellt und dieselben mit Alkali und Silberoxyd zur Umsetzung gebracht. Ausserdem prüfte ich ihr Verhalten bei der Oxydation mit Ferricyankalium: die in Aether löslichen, sogenannten Alkylenammoniumbasen lassen sich mit Ferricyankalium leicht in die sogenannten Chinolone

---

[1]) Journ. pr. Ch. 43, 518.

verwandeln; so sind die von Decker[1]) angegebenen Beobachtungen nach den Untersuchungen von Claus zweifellos zu interpretieren, da nach den letzteren die wahren Ammoniumoxydhydrate dieser Oxydation nicht fähig sind. Es ist also auch durch diese Reaktion ein Mittel an die Hand gegeben, um die Alkylenbasen von den wirklichen Ammoniumoxydhydraten zu unterscheiden.

Im Anschluss an die Untersuchungen über die o-Alkyloxychinolinhalogenalkylate versuchte ich schliesslich noch, dieselben über die sich aus den o-Oxychinolinalkyloxydhydraten durch Anhydrisierung bildenden sogenannten Phenolbetaïne durch Addition von Halogenalkyl an diese darzustellen: Auf diese Weise ist schon früher von Claus und Howitz das p-Methoxychinolinjodmethylat über das p-Oxychinolinmethyloxydhydrat erhalten worden.

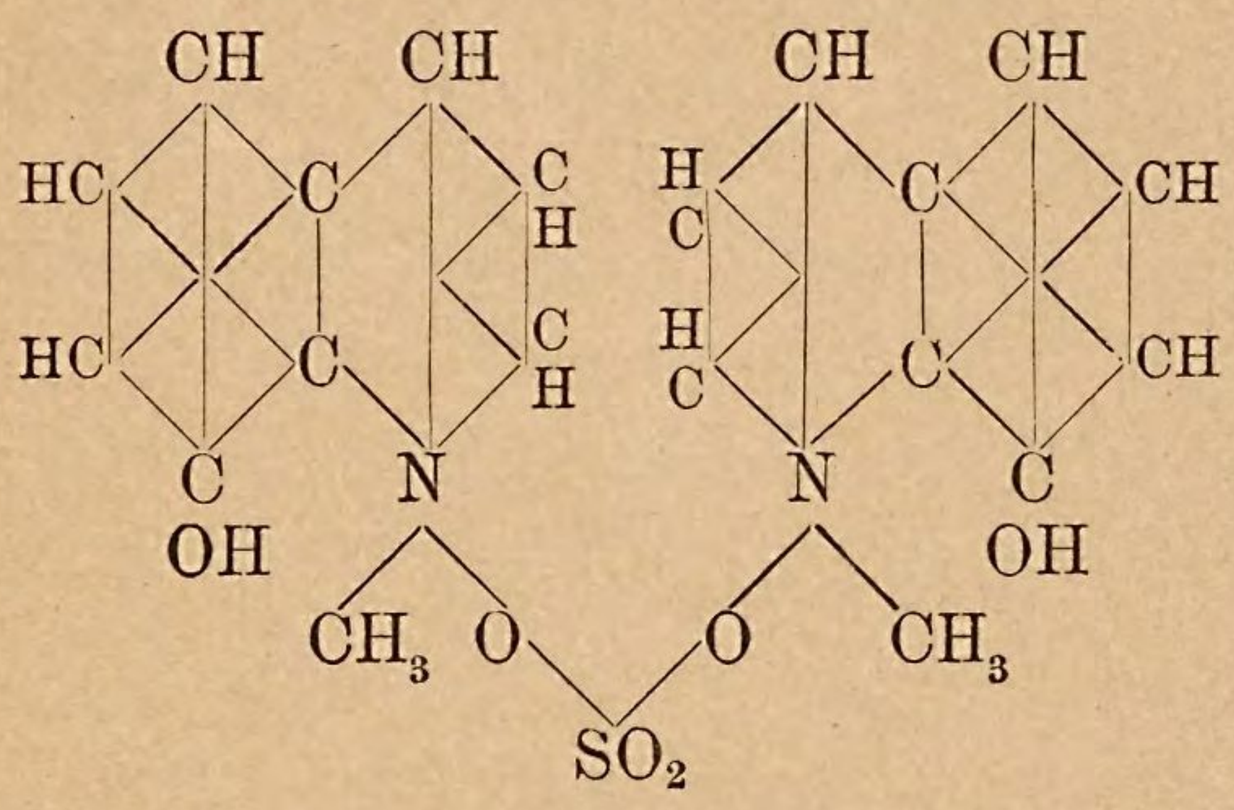
---

Als Ausgangsmaterial für meine Arbeiten benützte ich o-Oxychinolin aus der Fabrik von Dahl & Co. in Barmen. Das bei 75—76° schmelzende Präparat erwies sich für die meisten Versuche als hinreichend rein und erforderte nur in einzelnen Fällen eine weitere Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisiren.

---

[1]) Jour. pr. Ch. 45, 162.

**o-Oxychinolinmethylsulfat:**




Zur Darstellung des Sulfats löste ich das Jodmethylat des o-Oxychinolins in heissem, schwach verdünntem Alkohol und trug in die in einer Reibschale befindliche Lösung unter fortwährendem Umrühren die berechnete Menge Silbersulfat ein. Da hiebei keine vollständige Reaktion zu Stande kam, so wurde die mit noch mehr Wasser verdünnte Lösung vier Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Im Filtrat liess sich ein geringer Ueberschuss von Silbersulfat nachweisen, der durch Zusatz von Jodmethylat genau ausgeglichen wurde.

Das Methylsulfat krystallisiert aus wässriger Lösung in kurzen, starken, harten, goldgelben Prismen vom Schmelzpunkt 226°, die in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich sind.

Wasserbestimmung des bei 110° getrockneten Präparates.

0,3025 g Substanz ergaben:
0,0360 g $H_2O$ = 11,9%.

Berechnet für:
$(C_9 H_6 OH N . CH_3)_2 SO_4 + 3 H_2O$
$H_2O$ = 11,49%.
Gefunden: $H_2O$ = 11,9%.

Schwefelsäurebestimmung.

Die Schwefelsäure wurde gewichtsanalytisch durch Fällen mit Chlorbaryum als Ba $SO_4$ bestimmt.

0,2665 g angewandte wasserfreie Substanz ergaben:
0,06034 $SO_4$ = 22,51 %.

Berechnet für die wasserfreie Verbindung: $SO_4$ = 23 %.
Gefunden: $SO_4$ = 22,51 %.

---

## Verseifung des Methylsulfats mit Aetzkali.

Hiemit nahm ich den in der Einleitung erwähnten vorläufigen Versuch von Claus und Howitz wieder auf.

Für die Bildung eines etwa entstehenden intermediären Produkts berechnet sich auf 1 Molekül Sulfat 1 Molekül Aetzkali.

In die wässrige Lösung des Sulfats wurde genau die berechnete Menge Aetzkali eingetragen. Auf den Alkalizusatz nahm die Lösung sofort eine tiefrote Färbung an und zeigte bei der Prüfung deutlich alkalische Reaktion. Liess sich hieraus schon mit einiger Sicherheit der Schluss ziehen, dass ein intermediäres Produkt nicht entstanden sei, so kam es mir doch darauf an, durch Isolierung der Base von dem noch unzersetzten

Sulfat und dem entstandenen schwefelsauren Kali einen ganz sichern Beweis für diese Annahme zu liefern.

Die eingedampfte Lösung des mit Kali zersetzten Sulfats lieferte dreierlei Arten Krystalle, nämlich grosse rubinrote Prismen, ferner kleine gelbe Nadeln und endlich kleine weisse Kryställchen.

Da eine Trennung auf mechanischem Weg nicht möglich war, so zog ich die ganze Krystallmasse solange mit Chloroform aus, bis dieses nicht mehr violett gefärbt wurde; der aus dem unzersetzten Sulfat und dem schwefelsauren Kali bestehende Rückstand wurde mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgekocht, wobei das Sulfat in Lösung ging und das schwefelsaure Kali ungelöst zurückblieb. Die Lösung in Chloroform lieferte dunkelrote Krystalle von stark basischem Charakter, die den Schmelzpunkt 114° (unscharf) zeigten und sich damit als identisch mit dem durch Silberoxyd oder konzentriertes Kali aus Jodmethylat erhaltenen o-Oxychinolinmethyloxydhydrat vom Schmelzpunkt 115° erwiesen.

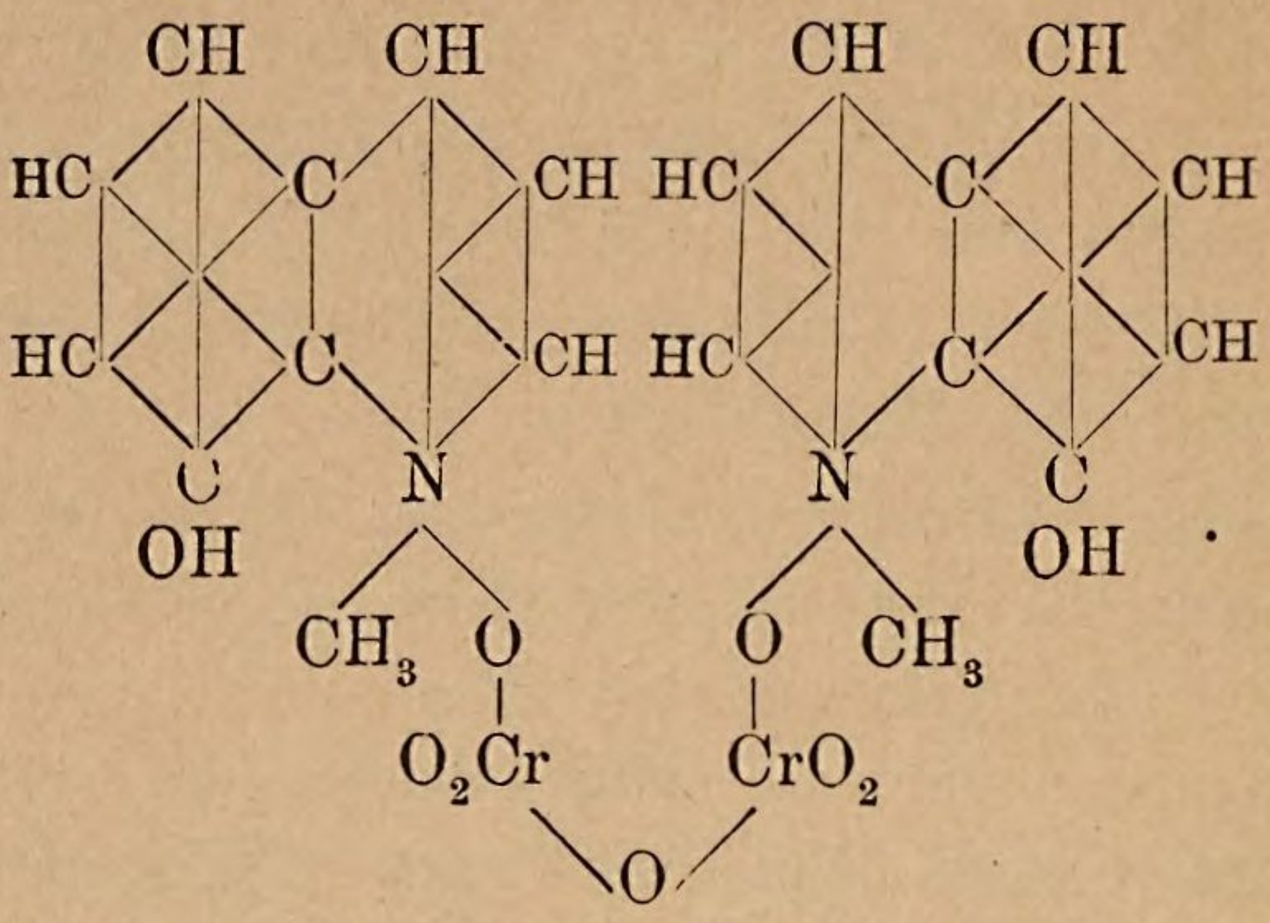
Die alkoholische Lösung lieferte wieder die gelben Krystalle des Sulfats vom Schmelzpunkt 226°.

Es ist hiemit klar erwiesen, dass das Sulfat mit Kali unter keinen Umständen ein intermediäres Sulfat liefert, sondern stets das Ammoniumoxydhydrat.

Offenbar steht auch dieses Verhalten des Sulfat in keinem Zusammenhang mit der Natur des angewandten Verseifungsmittels, da es sich z. B. Aetzbaryt gegenüber genau ebenso verhält. Wir werden also anzunehmen haben, dass es durch die Zwei-Basizität der Säure bedingt ist und ich dehnte desshalb meine Versuche auf die Alkylate einiger anderer zweibasischer Säuern aus.

---

**o-Oxychinolinmethylchromat:**




Das Methylchromat entsteht bei der Einwirkung von 1 Molekül Kaliumbichromat auf 2 Moleküle Jodmethylat.

Ich löste das Jodmethylat in verdünntem Alkohol und trug die berechnete Menge Kaliumbichromat in wässriger Lösung ein. Dabei schied sich das Chromat sofort in der Form dunkelgelber, winziger Nädelchen aus. In Wasser und Alkohol sind dieselben schwer löslich. Beim Versuch, das Methylchromat aus heissem Wasser oder Alkohol umzukrystallisieren, zeigte es sich, dass sich dasselbe beim Erhitzen mit den genannten Lösungsmitteln zersetzt bezw. eine braunschwarz gefärbte Schmiere bildet, aus der etwas Krystallinisches nicht mehr zu gewinnen war.

Einen eigentlichen Schmelzpunkt zeigt das Methylchromat nicht; es fängt beim Erhitzen im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen bei 80° ungefähr an, sich dunkel zu färben, und bläht sich allmählig bei weiterem Erhitzen zu einer blasigen, schwarzbraunen Masse auf.

Wasserbestimmung.

Dieselbe liess sich der leichten Zersetzlichkeit des Körpers wegen nicht direkt durch Erhitzen auf 100°

erreichen und wurde deshalb derart ausgeführt, dass die Verbindung im luftleeren Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde.

0,2217 g Substanz ergaben 0,0145 g $H_2O = 6{,}54\,\%$.

Berechnet für:

$(C_9 H_6 OH N CH_3)_2 Cr_2 O_6 + 2 H_2O$

$H_2O = 6{,}29\,\%$.

Gefunden: $H_2O = 6{,}54\,\%$

Chrombestimmung:

Das Chrom wurde gewichtsanalytisch durch Abglühen der Substanz als $Cr_2 O_3$ bestimmt.

0,2072 g wasserfreie Substanz ergaben 0,0588 g $Cr_2 O_3$

entsprechend 0,040199 g $Cr_2 = 19{,}40\,\%$ $Cr_2$.

berechnet für die wasserfreie Substanz $Cr_2 = 19{,}51\,\%$

gefunden $Cr_2 = 19{,}40\,\%$.

---

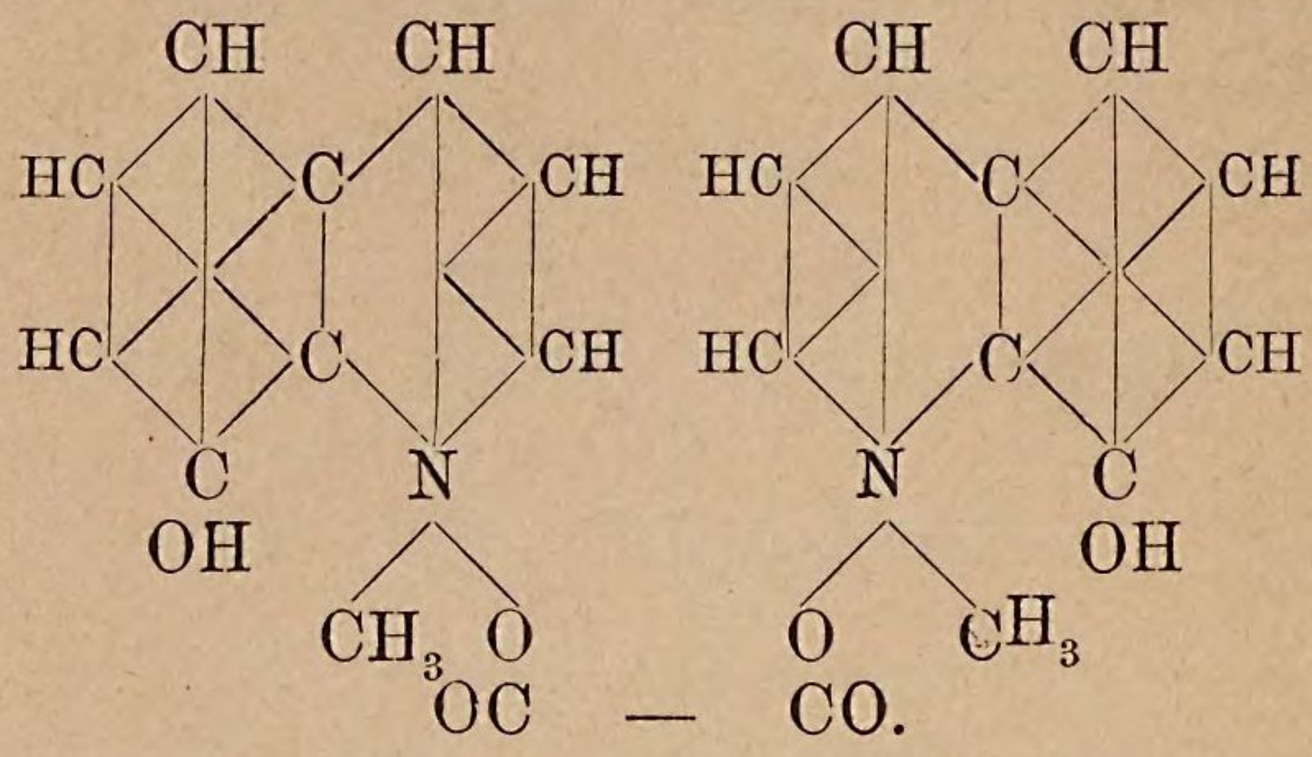
## Verseifung des Methylchromats mit Aetzkali.

Diese Reaktion wurde in durchaus analoger Weise ausgeführt, wie beim Methylsulfat; dabei traten die nämlichen Erscheinungen auf, nämlich Rotfärbung und alkalische Reaktion; die eingedampfte Lösung ergab wiederum drei Arten von Krystallen, nämlich einerseits das Ammoniumoxydhydrat vom Schmelzpunkt 113—114° und andererseits das unzersetzte Chromat neben den gelbroten Krystallen von Kaliumbichromat.

Getrennt wurden die drei Produkte in der beim Methylsulfat angegebenen Weise durch Ausziehen mit Chloroform und mit absolutem Alkohol.

---

**o-Oxychinolinmethyloxalat:**




Zur Gewinnung dieser Verbindung zog ich die Darstellung derselben aus der Methylbase durch Neutralisation mit Oxalsäure derjenigen aus dem Jodmethylat durch Umsetzung mit oxalsaurem Silber vor.

Eine wässrige Lösung des Ammoniumoxydhydrats wurde genau mit der berechneten Menge Oxalsäure versetzt; die zur Trockene verdampfte Lösung wurde einige Male mit Aether ausgekocht, um etwaige überschüssige Oxalsäure zu entfernen, danach in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Die Fällung bestand aus dunkelgelben, feinen Nädelchen, die sich in Wasser leicht, in kaltem Alkohol nur schwer lösen und den Schmelzpunkt 151° aufweisen. Aus Wasser krystallisiert das Produkt seiner leichten Löslichkeit halber nur sehr unvollkommen, wesshalb die genannte Fällungsmethode angewendet wurde.

Wasserbestimmung des bei 120° getrockneten Präparates:

0,2462 g Substanz ergaben
0,0097 g $H_2O$ = 3,94 %.

Berechnet für:
$(C_9 H_6 OH N . CH_3)_2 C_2 O_4 + H_2O$
$H_2O$ = 4,2 %.
Gefunden: $H_2O$ = 3,94 %.

Oxalsäurebestimmung der wasserfreien Substanz.

Die Oxalsäure wurde gewichtsanalytisch durch Fällen mit Chlorcalcium in essigsaurer Lösung bestimmt. 0,2365 g wasserfreie Substanz ergaben 0,0331 g Ca O, entsprechend 0,05201 g $C_2 O_4$ = 21,57 %.

Berechnet: $C_2 O_4$ = 21,5 %.
Gefunden: $C_2 O_4$ = 21,57 %.

---

## Verseifung des Methyloxalats mit Aetzkali.

Auch hier wurde in analoger Weise verfahren, wie bei der Verseifung des Methylsulfats: Es trat auf Zusatz der berechneten Menge Aetzkali Farbenumschlag in Rot und alkalische Reaktion ein. Die Trennung der drei in der Lösung enthaltenen Verbindungen: Base, unzersetztes Oxalat und oxalsaures Kali erfolgte in der oben angegebenen Weise.

Bemerken will ich hier, dass sich das Methyloxalat auch gegen Aetzbaryt ebenso verhält, wie gegen Kali, dass also sein Verhalten darin demjenigen des Methylsulfats durchaus entspricht.

---

## o-Oxychinolinbromäthylat:

Diese Verbindung bildet sich schon merklich schwieriger, als das Jodmethylat; die Ursache davon dürfte wohl in der Länge des addirten Alkylrestes zu suchen sein. Die Komponenten wurden in molekularen Mengen 18—20 Stunden im geschlossenen Gefäss auf 100° erhitzt. Ich fand bei zahlreichen Versuchen, dass diese Temperatur die beste Ausbeute liefert; eine Steigerung der Temperatur ist ganz zwecklos, da einerseits dadurch die Masse leicht verschmiert und anderseits die Addition weniger vollständig erfolgt, wie bei Wasserbadtemperatur; bei letzterer beträgt die Ausbeute etwas mehr als das Gewicht des angewandten o-Oxychinolins.

Das Reaktionsprodukt bildet eine gelbrote, zum Teil krystallinische Masse; dieselbe wird wiederholt mit Aether ausgekocht zur Entfernung des unverändert gebliebenen Oxychinolins und aus Wasser umkrystallisirt. In Folge seiner ausserordentlichen Löslichkeit krystallisirt das Bromäthylat aus der bis zur Syrupkonsistenz eingedampften Lösung erst nach längerem Stehen in zusammenhängenden Krusten, die aus kurzen hellgelben Prismen bestehen.

Um das Bromäthylat in grösseren gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten, wurde die alkoholische Lösung desselben mit absolutem Aether überschichtet und lieferte nach längerem Stehen grosse gelbe prismatische Säulen.

Das Bromäthylat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und unterscheidet sich in diesem Punkt wesentlich von dem schwer löslichen Jodmethylat.

Der Schmelzpunkt des Bromäthylats liegt bei 72°, indem die Krystalle bei 62° zu erweichen beginnen; die bei 100° entwässerte Verbindung schmilzt bei 166°.

Wasserbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz.

0,2211 g Substanz ergaben: 0,0199 g $H_2O$ = 9,00 %.

Berechnet für:

$C_9 H_6 OH N . C_2 H_5 Br + 1^1/_2 H_2O$

$H_2O = 9{,}61\%$.

Gefunden: $H_2O = 9{,}00\%$.

Brombestimmung:

Das Brom wurde gewichtsanalytisch durch Fällen mit Silbernitrat als Ag Br bestimmt.

0,2605 g der nicht entwässerten Substanz ergaben:

0,1745 g Ag Br entsprechend 0,074255 g Br = 28,51%.

Berechnet für:

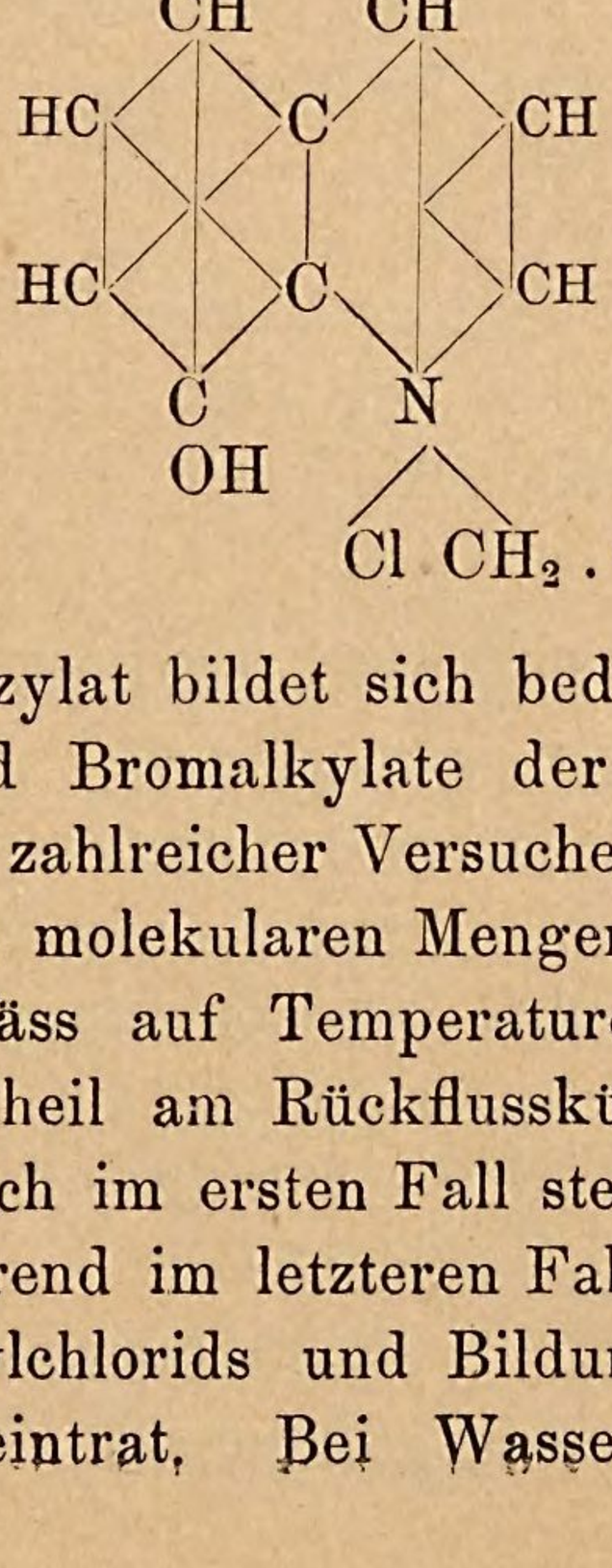
$C_9 H_6 OH N . C_2 H_5 Br + 1^1/_2 H_2O$

$Br = 28{,}47\%$.

Gefunden: $Br = 28{,}51\%$.

---

## o-Oxychinolinchlorbenzylat.




Dieses Benzylat bildet sich bedeutend schwieriger, als die Jod- und Bromalkylate der einfachen Alkyle.

Im Verlauf zahlreicher Versuche, bei denen ich die Komponenten in molekularen Mengen zum Theil im geschlossenen Gefäss auf Temperaturen von 150°—250° erhitzte, zum Theil am Rückflusskühler 6—8 Stunden kochte, erhielt ich im ersten Fall stets nur äusserst zähe Schmieren, während im letzteren Fall regelmässig Spaltung des Benzylchlorids und Bildung von salzsaurem o-Oxychinolin eintrat. Bei Wasserbadtemperatur ist

eine Einwirkung so gut wie gar nicht zu bemerken. Die relativ günstigste Temperatur zur Bildung des Benzylats konstatierte ich zwischen 130° und 135°, aber selbst bei dieser Temperatur bedarf es eines 40—50-stündigen Erhitzens und die erzielte Ausbeute kommt noch nicht dem Gewicht des angewandten o-Oxychinolins gleich.

Hauptbedingung für das Gelingen der Operation ist die Verwendung absolut reiner Materialien und ich verwendete desshalb ausschliesslich Oxychinolin vom Schmelzpunkt 76° und Benzylchlorid vom Siedepunkt 179°.

Das Reaktionsprodukt bildet eine gelbbraune bis dunkelbraune, teils feste krystallinische, teils schmierige Masse, die zur Entfernung des unveränderten Oxychinolins und Benzylchlorids sorgfältig mit Aether ausgekocht werden muss. Dieselbe ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in kurzen, harten zu warzenförmigen Gruppen vereinigten Prismen, die sich in Alkohol etwas leichter wie in Wasser lösen. Sie schmelzen bei 75°.

Wasserbestimmung:

Da sich die Verbindung beim Erhitzen zersetzt, so wurde im luftleeren Exsiccator über Schwefelsäure entwässert.

0,2275 g Substanz ergaben: 0,0208 g $H_2O = 9{,}14\,\%$.

Berechnet für:

$C_9 H_6 (OH) N . C_7 H_7 Cl + 1\,^1/_2 H_2O$

$H_2O = 9{,}04\,\%$.

Gefunden: $H_2O = 9{,}14\,\%$.

Chlorbestimmung der nicht entwässerten Substanz.

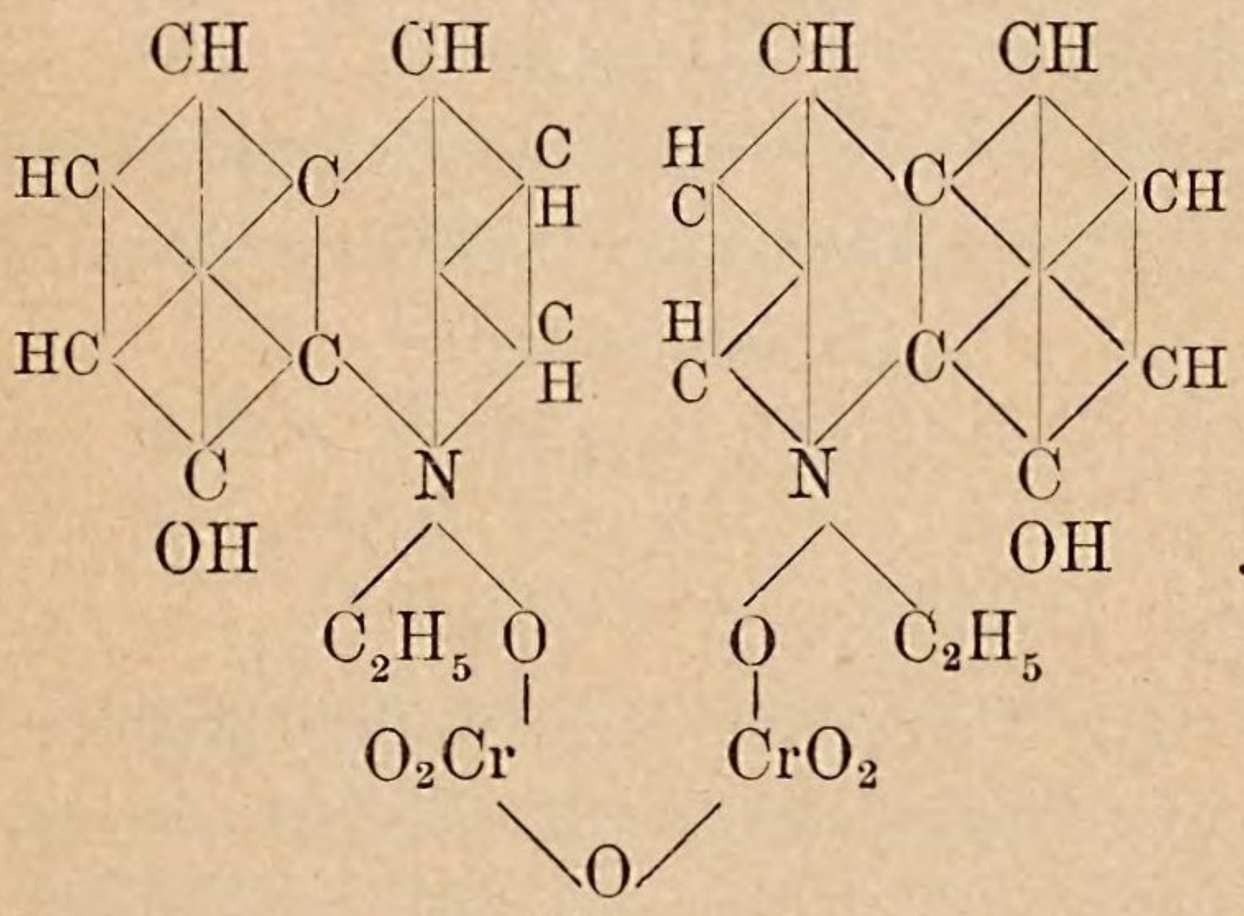
Das Chlor wurde gewichtsanalytisch durch Fällen mit Silbernitrat als Ag Cl bestimmt.

0,2311 g Substanz ergaben: 0,1105 g Ag Cl entsprechend:
0,02734 g Cl = 11,83 %.

Berechnet für:
$C_9 H_6 (OH) N . C_7 H_7 Cl + 1^1/_2 H_2O$
Cl = 11,89 %.
Gefunden: Cl = 11,83 %.

---

## o-Oxychinolinäthylchromat:




Das Aethylchromat entsteht analog dem Methylchromat durch Einwirkung von 1 Molekül Kaliumbichromat auf 2 Moleküle Bromäthylat.

Beim Zusammengiessen der kalten wässrigen Lösungen scheidet sich das Aethylchromat sofort in Gestalt kurzer mikroskopischer Prismen aus.

Dieselben sind in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich und zersetzen sich beim Erhitzen damit, zeigen überhaupt ein dem Methylchromat völlig analoges Verhalten; einen Schmelzpunkt zeigt auch das Aethylchromat nicht; die Krystalle fangen an sich bei 80° dunkel zu färben und blähen sich bei weiterem Erhitzen zu einer dunkelbraunen schwammigen Masse auf.

Wasserbestimmung:

Dieselbe wurde der leichten Zersetzlichkeit der Substanz in der Hitze wegen durch Entwässern über Schwefelsäure im luftleeren Raum vorgenommen.

0,3412 g Substanz verloren 0,0100 g $H_2O$ = 2,93 %.

Berechnet für:

$(C_9 H_6 (OH) N . C_2 H_5)_2 Cr_2 O_7 + H_2O$

$H_2O$ = 3,09 %.

Gefunden: $H_2O$ = 2,93 %.

Chrombestimmung:

Das Chrom wurde gewichtsanalytisch durch Abglühen des Körpers als $Cr_2 O_3$ bestimmt.

0,2545 g der nicht entwässerten Substanz ergaben:

0,0650 g $Cr_2 O_3$ entsprechend: 0,04443 g Cr = 17,55 %.

Berechnet für:

$(C_9 H_6 OH N C_2 H_5)_2 Cr_2 O_6 + H_2O$

Cr = 17,9 %.

Gefunden: Cr = 17,45 %.

Ueber die Verseifung des Aethylchromats durch Aetzbaryt und Aetzkali kann ich mich kurz fassen, indem sich eben dabei die früher bei den Verbindungen des Jodmethylats mit zweibasischen Säuren gemachten Erfahrungen und Beobachtungen durchaus bestätigten: es entsteht weder bei der Einwirkung von Aetzbaryt noch bei der von Aetzkali ein intermediäres Produkt, sondern stets das Ammoniumoxydhydrat. Ueber die Trennung desselben von der unzersetzten Verbindung und dem Barium- bezw. Kaliumchromat habe ich oben ausführlich berichtet.

Die Darstellung des o-Oxychinolinbenzylchromats gelang mir nicht: beim Zusammenbringen der wässrigen Lösungen von Chlorbenzylat und Kaliumbichromat entsteht wohl momentan eine orangegelbe Ausscheidung,

allein schon nach einigen Sekunden fängt dieselbe an sich braun zu färben und in kurzer Zeit hat sie sich in eine schwarze Schmiere verwandelt, aus der etwas Krystallinisches nicht mehr zu gewinnen war; die nämliche Erscheinung trat auf, als ich die Umsetzung in verdünnter alkoholischer Lösung vornahm.

Auch der Versuch, den anfänglich ausgeschiedenen orangegelben krystallinischen Niederschlag, der offenbar die gesuchte Verbindung repräsentierte, durch sofortiges Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser von der Mutterlauge zu trennen, führte nicht zum Ziel, da sich derselbe nach kurzer Zeit in die erwähnte Schmiere verwandelte. Ich musste unter diesen Umständen auf die Gewinnung der Verbindung verzichten.

---

## Einwirkung von Alkali und feuchtem Silberoxyd auf die Halogenalkylate.

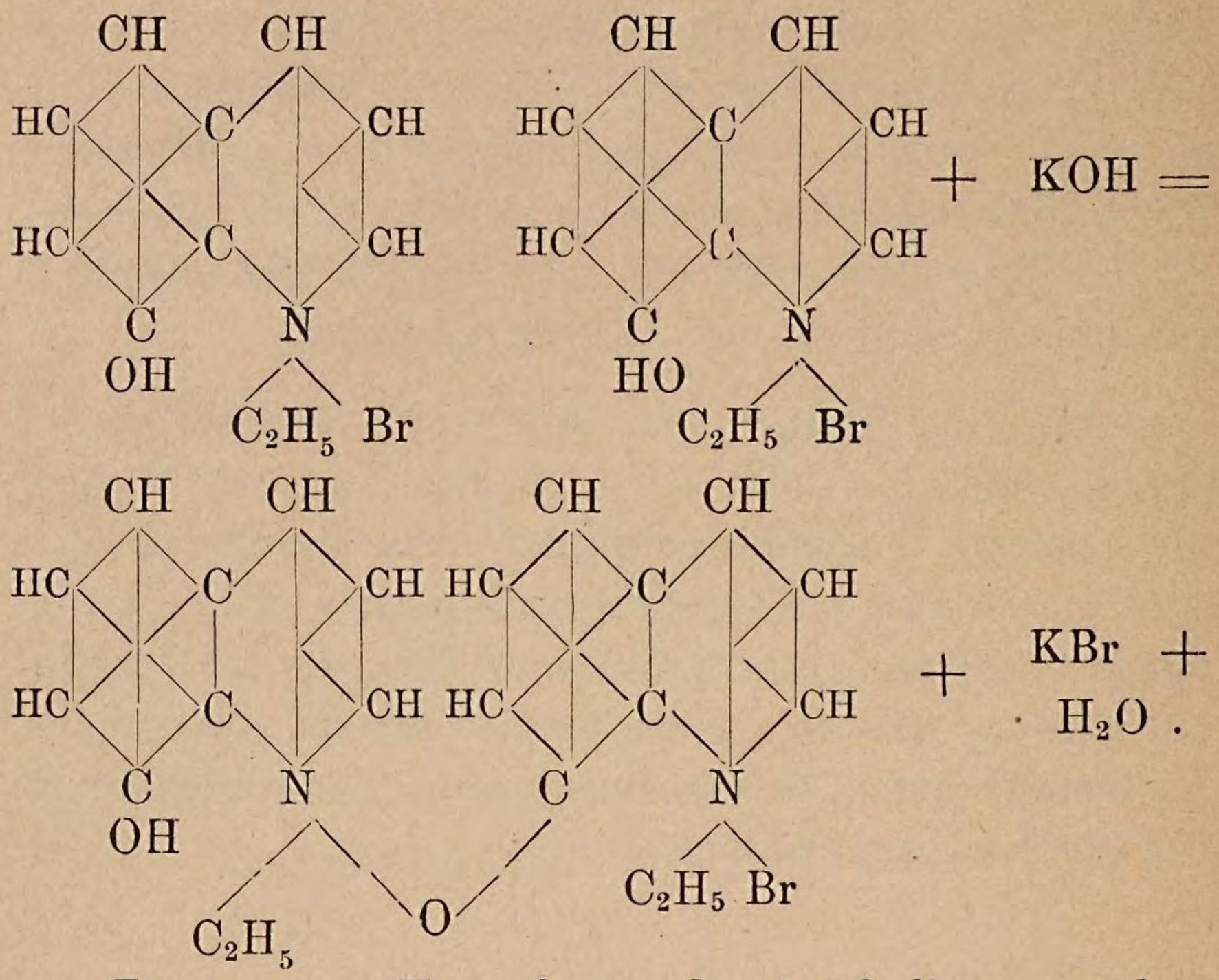
### 1. Auf das Bromäthylat.

Die Untersuchungen von Claus und Howitz [1]) über die Einwirkung von Alkali auf das Jodmethylat haben ergeben, dass die Bildung eines intermediären Jodids erfolgt; ich suchte daher vor Allem die Entstehung eines solchen Zwischenproduktes auch hier festzustellen.

Theoretisch entsteht dasselbe durch Austritt von einem Molekül Bromwasserstoff aus zwei Molekülen Bromäthylat bei Einwirkung von einem Molekül Alkali in folgender Weise:

---

[1]) Journ. pr. Ch. 42, 222 ff. u. 45, 255 ff.




Zum ersten Versuch wurde Aetzkali verwendet; zu der wässrigen Lösung des Bromäthylats wurde genau die berechnete Menge Aetzkali gegeben; sofort trat intensive Rotfärbung auf und es erfolgte eine Ausscheidung von blutroten haarfeinen Nädelchen. Dieselben wurden aus Wasser umkrystallisiert; dabei stellte ich fest, dass die Verbindung aus verdünnten Lösungen in den oben beschriebenen Nadeln, aus konzentrierten Lösungen dagegen in ziegelroten mikroskopischen Nädelchen krystallisiert. Die ausserordentliche Löslichkeit teilen beide Modifikationen mit ihrer Muttersubstanz. Beim Erhitzen im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen fangen die Krystalle an sich bei 130° zu schwärzen und schmelzen bei langsamem Erhitzen unscharf zwischen 140° und 150°, bei raschem Erhitzen scharf bei 177°.

Ein zweiter Versuch wurde mit Ammoniak als Verseifungsmittel ausgeführt. Es traten im Allgemeinen die nämlichen Erscheinungen auf: es erfolgt eine sofortige Ausscheidung der roten Nadeln, die sich beim

weiteren Ammoniakzusatz zu einer dunkelroten Flüssigkeit lösen. Dieselbe Erscheinung trat auf, als zu einer Bromäthylatlösung überschüssige Kalilauge zugesetzt wurde. Durch genaue Neutralisation des überschüssig zugesetzten Alkalis erhält man die erwähnten Nadeln wieder. Es bedingt also ein Ueberschuss von Alkali über die berechnete Menge in verdünnten Lösungen und in der Kälte an sich keine Veränderung in der Umsetzung; es entstehen eben die sehr leicht löslichen Alkalisalze der gebildeten Verbindung.

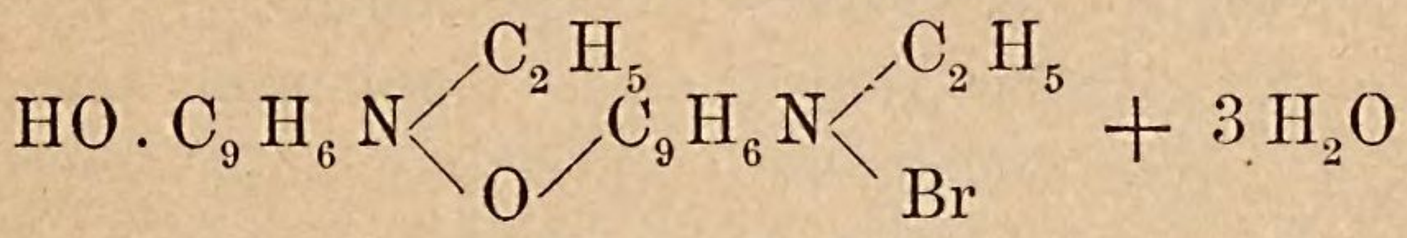
Die Lösung der Nadeln zeigt neutrale Reaktion und giebt auf dem Kupferdrahtnetz erhitzt die charakteristische Halogenreaktion.

Wasserbestimmung:

Dieselbe lässt sich durch Erhitzen auf 100° nicht ausführen, da sich derselbe langsam zersetzt; die Verbindung wurde desshalb im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,2282 g Substanz verloren 0,0258 g $H_2O$ = 11,30%.

Berechnet für:



$+ 3\,H_2O$

$H_2O$ = 11,22 %

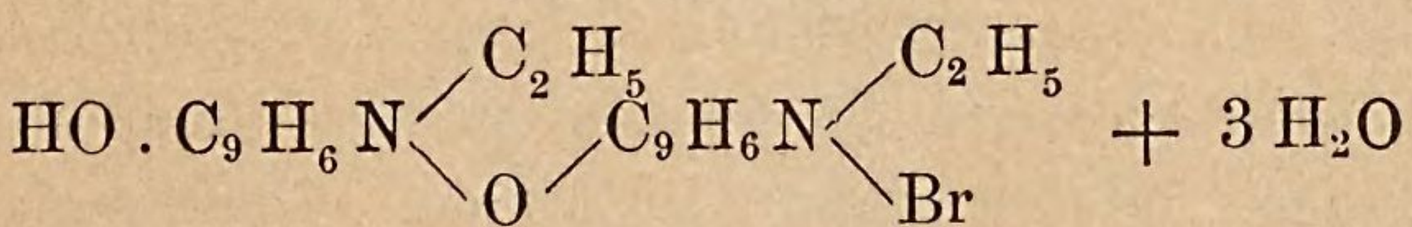
Gefunden $H_2O$ = 11,3 %.

Brombestimmung:

Das Brom wurde gewichtsanalytisch durch Fällen mit Silbernitrat als Ag Br bestimmt.

0,3130 g der nicht entwässerten Substanz ergaben 0,1175 g Ag Br entsprechend 0,05 g Br = 15,9%.

Berechnet für:



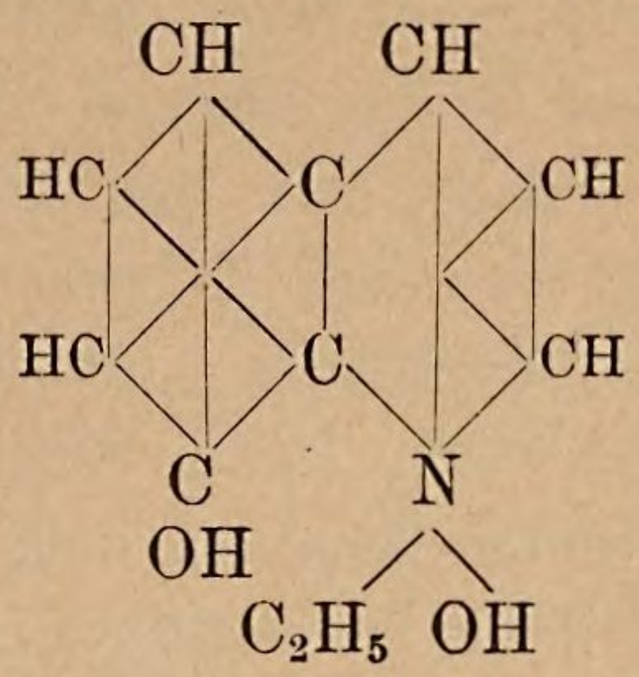
$+ 3\,H_2O$

Br = 16,0 %

Gefunden Br = 15,9 %.

Das

**o-Oxychinolinäthyloxydhydrat:**



entsteht aus dem Bromäthylat durch Austausch von Brom gegen Hydroxyl.

Zur Darstellung der Base wurde zuerst feuchtes Silberoxyd verwendet. Es hatte sich schon früher [1]) gezeigt, dass durch Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodmethylat kein intermediäres Produkt gebildet wird, sondern die Base in quantitativer Ausbeute entsteht.

In die in einer Reibschale befindliche wässrige Lösung des Bromäthylats wurde frisch bereitetes, gut ausgewaschenes Silberoxyd in geringem Ueberschuss über die berechnete Menge eingetragen und das ganze Gemenge in der Schale mit dem Pistill innig verrieben. Sofort nach dem Eintragen des Silberoxyds nimmt die Lösung eine intensiv dunkelrote Farbe an und zeigt stark alkalische Reaktion. Das gebildete Bromsilber und das unveränderte Silberoxyd wurden abfiltriert und gut ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden zusammen auf dem Wasserbad eingedampft und wieder mit Wasser aufgenommen; letzteres hat lediglich den Zweck, die geringen Mengen gelösten Silbers zu eliminieren. Aus der wässrigen Lösung krystallisiert das Ammoniumoxydhydrat in grossen prachtvollen, dunkelgranatroten, tafelförmigen Krystallen. Dieselben sind

---

[1]) Journ. pr. Ch. 45, 257.

in Wasser und Alkohol leicht löslich und werden aus letzterer Lösung durch Zusatz von viel Aether, in dem sie vollkommen unlöslich sind, in Form von kleinen roten Nädelchen wieder ausgefällt. Im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen werden die Krystalle bei 62° weich und schmelzen bei 72° zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

Ich untersuchte sodann die Einwirkung von Alkali auf das Bromäthylat. Es wurde eine wässrige Lösung des Bromäthylats mit überschüssigem Aetzkali erhitzt und dabei in der Weise verfahren, dass die heisse Bromäthylatlösung in eine konzentrierte heisse Aetzkalilösung eingetragen und das Gemenge nachher einige Zeit gekocht wurde. Aus der tiefdunkelroten, stark eingeengten Lösung krystallisiert die Base in den oben beschriebenen Krystallen, doch sind dieselben bei Weitem nicht so gross und so gut ausgebildet. Zur Trennung der Base von den andern Salzen bietet ihr Verhalten gegen Chloroform, in dem sie sich mit violetter Farbe löst, ein geeignetes Mittel; die Chloroform-Lösung lässt beim Verdunsten kleine rote Nadeln zurück.

Ebenso wie Aetzkali wirkt Aetznatron; auch bei Verwendung von Ammoniak entsteht dieselbe Base, aber auffallenderweise gelang es mir nicht, durch Ammoniak sämmtliches Bromäthylat zur Base zu verseifen; ich erhielt trotz stundenlangen Kochens der Bromäthylatlösung mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak (wobei selbstverständlich das verdampfende Ammoniak fortwährend wieder ersetzt wurde) immer nur ein Gemenge von Base und intermediärer Verbindung, bezw. dem Ammoniumsalz der letzteren; die beiden Verbindungen krystallisieren gleichzeitig aus und sind bei ihrer gleichgrossen Löslichkeit und ihrem gleichen Verhalten den verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber nur auf mechanischem Wege zu trennen.

Verbrennung.

0,2825 g Substanz ergaben:
0,5956 g $CO_2$, entsprechend
0,1554 g C = 57,49% und
0,1833 g $H_2O$, entsprechend
0,0203 g $H_2$ = 7,209%.

Stickstoffbestimmung.

0,3610 g Substanz ergaben:
v = 22 ccm; t = 19° C.
h = 739 mm; w = 16,346.

$$g = \frac{v\,(h\text{-}w)}{760\,(1 + 0{,}00367\,.\,t)}\,.\,0{,}0012562.$$

N = 0,024564 g = 6,803%.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 58,15% | C = 57,49 % |
| H = 7,48% | H = 7,209% |
| N = 6,16% | N = 6,803%. |

für
$C_9 H_6 OH N . C_2 H_5 OH + 2 H_2O$.

---

2. Auf das Chlorbenzylat.

Nach dem Verhalten der anderen Halogenalkylate des o-Oxychinolins gegenüber Aetzkali war auch hier die Bildung eines intermediären Produkts zu erwarten.

Das Chlorbenzylat wurde in Wasser gelöst und zu der Lösung die berechnete Menge Kalilauge zugesetzt (auf 2 Moleküle Chlorbenzylat 1 Molekül Aetzkali). Es schied sich sofort ein voluminöser orangegelber Niederschlag aus, der anscheinend homogener Natur war und aus mikroskopischen gelben Nädelchen zu bestehen schien; bei näherer Betrachtung fand sich aber, dass derselbe aus zwei Arten von Krystallen besteht, nämlich aus den erwähnten gelben Nädelchen und aus

kleinen harten, granatroten Säulchen und Tafeln, die nicht unbeträchtlich an Grösse zunehmen, wenn man die Lösung längere Zeit stehen lässt. Eine Wiederholung des Versuchs führte zum nämlichen Resultat. Ich suchte nun die zwei Krystallarten durch fraktioniertes Krystallisieren zu trennen: Bei der Behandlung derselben mit warmem Wasser gingen die gelben Nadeln verhältnissmässig leicht in Lösung, während sich die roten Krystalle als schwer löslich erwiesen; letztere lassen sich also dadurch auf einfache Weise isolieren; nicht ganz so leicht gelingt dies mit den gelben Nadeln, da aus der oben erwähnten Lösung derselben wiederum beide Modifikationen herauskrystallisieren. Ich erhielt schliesslich die gelben Nadeln gesondert, als ich eine ziemliche konzentrierte heisse Lösung der beiden Modifikationen rasch durch eine Kältemischung abkühlte; dabei schieden sich die Nadeln zuerst ab und wurden sogleich abfiltriert; aus dem Filtrat krystallisierten hernach wieder beide Modifikationen.

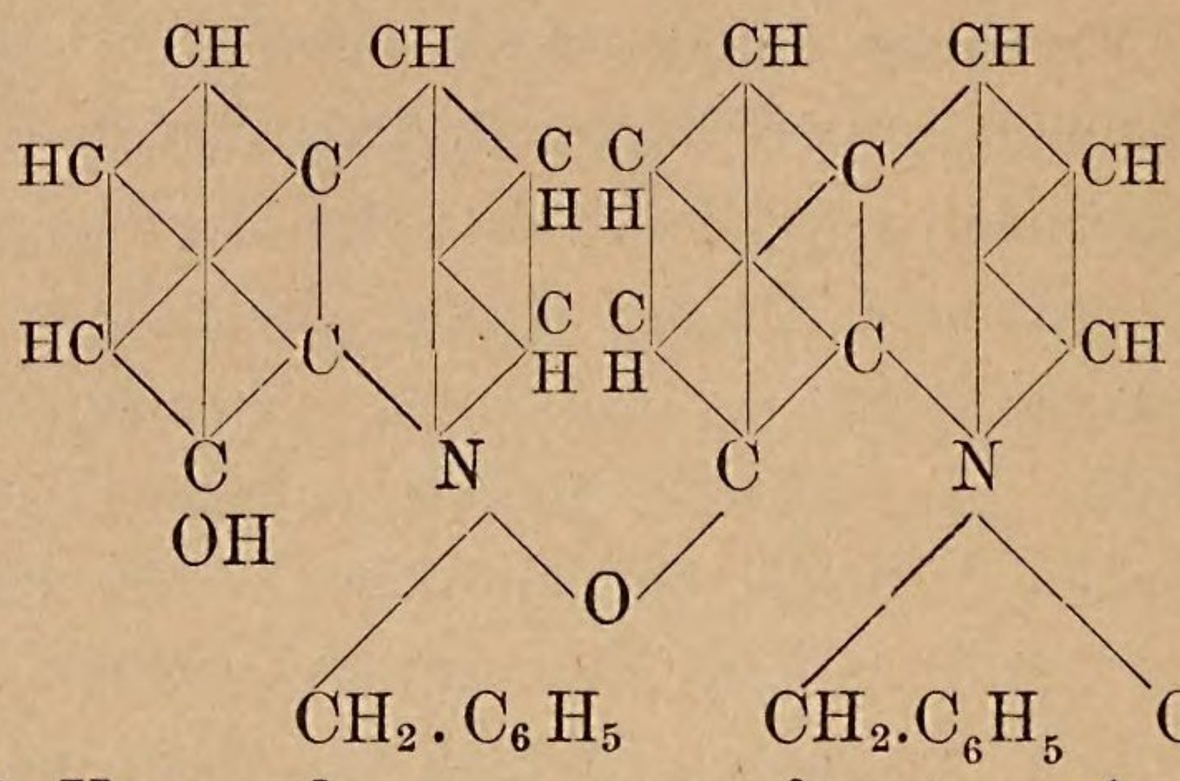
Versetzt man eine alkoholische Lösung des Chlorbenzylats mit alkoholischer Kalilauge in der berechneten Menge, so erfolgt keine Ausscheidung; wird die Lösung mit Aether gefällt, so zeigt der orangegelbe Niederschlag anfänglich ein vollkommen einheitliches Aussehen, lagert sich aber beim Stehen an der Luft zu einem geringen Teil in die rote Modifikation um; es erscheinen dann auf der gelben Oberfläche kleine dunkle Pünktchen, die unter der Lupe deutlich die Prismenform zeigen. Die rote Modifikation enthält Chlor, ein Beweis, dass dieselbe nicht etwa das Benzyloxydhydrat repräsentiert, an das sie in ihrem Aussehen einigermassen erinnert.

Aus Alkohol krystallisieren beide Modifikationen in kurzen starken, orangeroten Nadeln; alle drei Modifikationen zeigen den Schmelzpunkt 145°.

In Wasser sind sie, namentlich die granatrote

Form, in der Kälte schwer löslich, leichter in Alkohol, in der Wärme lösen sie sich relativ leicht.

Der Verbindung kommt die folgende Konstitution zu



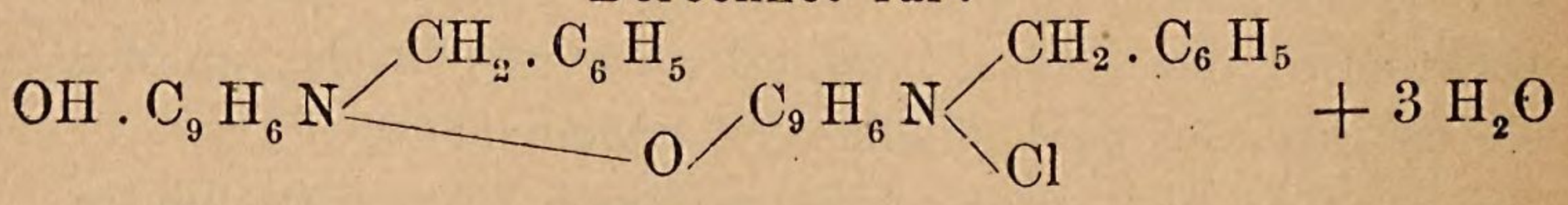

Bei Verwendung von verdünntem Ammoniak in der Kälte entsteht die nämliche Verbindung und zwar vorwiegend die orangegelbe Modifikation. Auch durch Einwirkung von Aetzbaryt entsteht das intermediäre Chlorid und zwar ist es in diesem Fall gleichgiltig, ob genau die berechnete Menge in der Kälte oder ein Ueberschuss in der Siedhitze verwendet wird; es entsteht eben immer nur das intermediäre Zersetzungsprodukt und niemals die Base: die analoge Erscheinung wie sie bereits bei dem Jodmethylat [1]) beobachtet wurde.

### Wasserbestimmung.

Eine direkte Wasserbestimmung durch Erhitzen auf 100° ist der leichten Zersetzlichkeit der Substanz wegen ausgeschlossen; das Wasser wurde daher durch Trocknen im Recipienten über Schwefelsäure bestimmt.

0,2338 g Substanz verloren 0,0223 g $H_2O$ = 9,53%.

Berechnet für:




$H_2O$ = 9,63°.

Gefunden: $H_2O$ = 9,53%.

---

[1]) Journ. pr. Ch. 45, 259.

Chlorbestimmung.

Das Chlor wurde gewichtsanalytisch durch Fällen mit Silbernitrat als Ag Cl bestimmt.

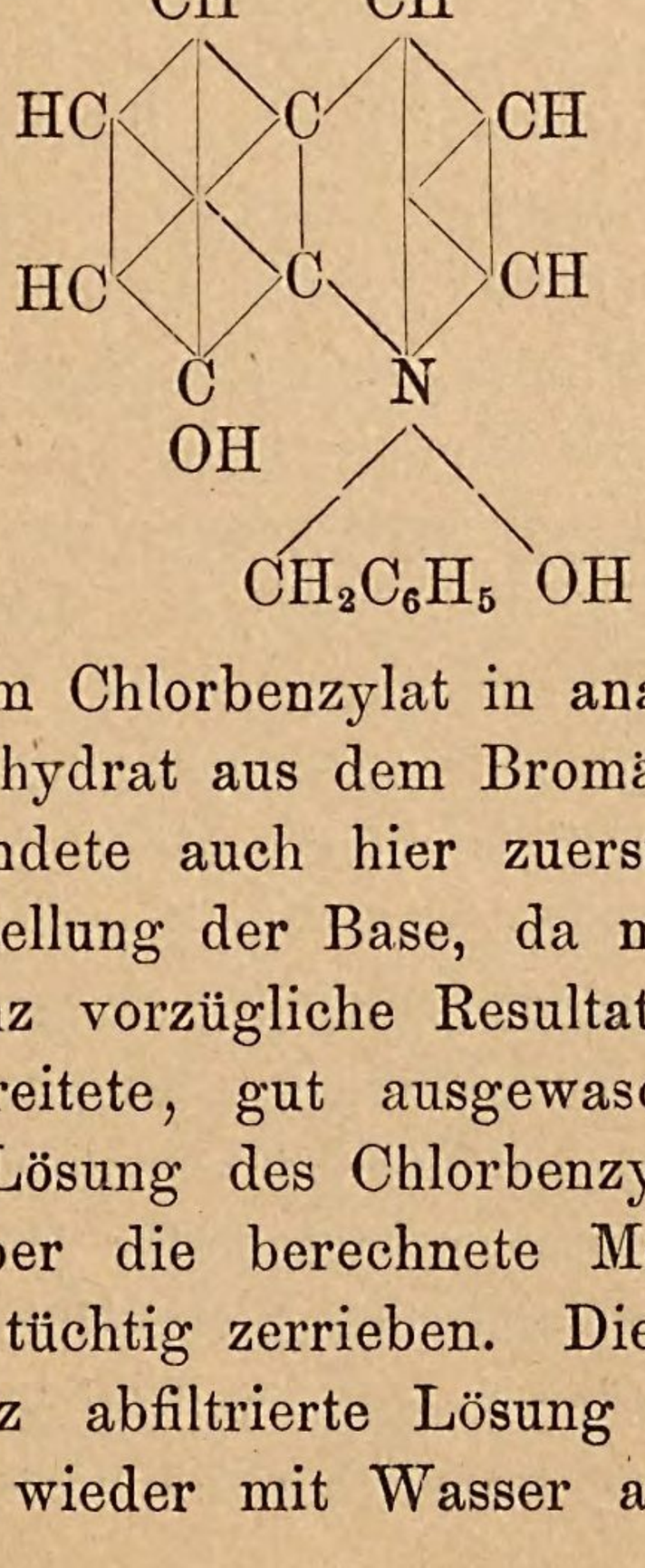
0,2115 g Substanz ergaben:
0,0580 g Ag Cl entsprechend
0,014348 g Cl = 6,78%.

Berechnet für die wasserfreie Verbindung:
Cl = 7,00%.
Gefunden: Cl = 6,78%.

---

Das

**o-Oxychinolinbenzyloxydhydrat**




,

entsteht aus dem Chlorbenzylat in analoger Weise, wie das Aethyloxydhydrat aus dem Bromäthylat.

Ich verwendete auch hier zuerst feuchtes Silberoxyd zur Darstellung der Base, da mir dieses bei der Aethylbase ganz vorzügliche Resultate geliefert hatte. Das frisch bereitete, gut ausgewaschene Silberoxyd wurde in die Lösung des Chlorbenzylats in geringem Ueberschuss über die berechnete Menge eingetragen und mit dieser tüchtig zerrieben. Die von dem gebildeten Silbersalz abfiltrierte Lösung der Base wurde eingeengt und wieder mit Wasser aufgenommen; sie

lieferte schliesslich ziemlich grosse dunkelgranatrote Säulen und Prismen; erwähnt sei übrigens hier, dass ich bei einem zweiten, genau in der gleichen Weise geleiteten Versuch nicht die grossen roten Prismen, sondern schwarz-violette kleine Nädelchen erhielt, die die nämlichen Eigenschaften aufwiesen wie die grösseren Krystalle. Dass die Farbenverschiedenheit nicht auf Verunreinigung beruhen konnte, bewies die genaue Uebereinstimmung der beiden Schmelzpunkte; überdies erhielt ich bei der Verseifung des Chlorbenzylats mit Kali, deren Beschreibung nachstehend folgt, das Benzyloxyhydrat ebenfalls in zwei verschiedenen Modifikationen, nämlich in schönen granatroten starken Prismen und in granatroten Nädelchen, die ihrerseits beide wieder mit dem durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd gewonnenen Ammoniumoxydhydrat identische Eigenschaften aufwiesen. Das Auftreten solcher verschiedenen Modifikationen scheint nur bei den Verseifungsprodukten der komplizierten Halogenalkylate vorzukommen und mit der Grösse des Alkylrestes zuzunehmen; existiert das intermediäre Produkt und die Base des Jodmethylats nur in je einer Modifikation, so weist das intermediäre Produkt des Bromäthylats schon zwei, dasjenige des Chlorbenzylats drei und das Benzyloxydhydrat ebenfalls drei Modifikationen auf.

Durch Einwirkung von konzentriertem Alkali entsteht die Base ebenfalls, nur verläuft hier der Prozess in etwas anderer Form, als beim Bromäthylat: während dort bei Alkalizusatz die Base in Lösung bleibt, scheidet sie sich hier in Form eines schwarzroten Oels aus, das beim Erkalten der Lösung allmählich fest wird.

Der Versuch war in folgender Weise angestellt: in eine konzentrierte wässrige Aetzkalilösung wurde eine konzentrierte wässrige Lösung des Chlorbenzylats in der Siedehitze eingetragen; nach ganz kurzer Zeit erfolgte

die Ausscheidung eines zähen tiefdunkelroten Oels; die Lösung wurde zur Vollendung der Reaktion noch einige Zeit gekocht und dann abgekühlt. Nach mehrstündigem Stehen war das Oel fest geworden; die überstehende rote Lösung wurde abfiltriert und eingedampft; dabei schieden sich aber nur ganz geringe Mengen der Base aus: ein Beweis, dass dieselbe der Hauptsache nach sich als Oel abgeschieden hatte.

Das Erstarrungsprodukt wurde in der Reibschale zerrieben und das erhaltene dunkelrote Pulver in heissem Wasser gelöst; dabei ist ein ziemlich bedeutender Ueberschuss des letzteren nothwendig, weil sonst das Pulver sofort wieder schmilzt und sich als zähes Oel an den Wänden des Gefässes ansetzt. Die Lösung wurde einige Zeit mit Thierkohle digeriert und dann vorsichtig eingedunstet. Nach längerem Stehen krystallisierten aus derselben schöne granatrote, 2—3 mm lange Nadeln; auch hier erhielt ich bei einem zweiten ebenso ausgeführten Versuch nicht mehr die oben erwähnten Nadeln, sondern prächtige, grosse, dunkelgranatrote Prismen.

Als ich konzentriertes heisses Ammoniak auf das Chlorbenzylat einwirken liess, trat die gleiche Erscheinung zu Tage, wie ich sie schon im analogen Fall bei dem Bromäthylat beobachtet hatte: trotz stundenlangen Kochens mit Ammoniak erhielt ich das Chlorbenzylat niemals vollständig zur Base verseift, sondern stets entstand ein Gemenge von intermediärem Product und Base. Eine sichere Trennung der beiden Verbindungen war auch hier aus den bei dem Aethyloxydhydrat angeführten Gründen nicht zu erreichen, indessen gaben die Reaktionen der mechanisch isolierten Krystalle genügenden Anhalt für das Vorhandensein beider Verbindungen.

Das Benzyloxydhydrat ist in kaltem Wasser ver-

hältnismässig schwer, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich; aus der Lösung in letzterem wird es durch Zusatz von Aether in starkem Ueberschuss in Form von kleinen roten Nädelchen gefällt.

Der Schmelzpunkt der Verbindung ist 66°.

Verbrennung.

0,2200 g Substanz ergaben:
0,6069 g $CO_2$ entsprechend
0,16551 g C = 75,23% und
0,1247 g $H_2O$ entsprechend
0,01385 g $H_2$ = 6,29%.

Stickstoffbestimmung.

0,24889 Substanz ergaben:

v = 12,6 ccm; t = 22° C;
h = 743 mm; w = 19,659.

$$g = \frac{v\,(h\text{-}w)}{760\,(1 + 0{,}00367\,.\,t)}\ 0{,}0012562.$$

N = 0,0139187 g = 5,59%.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 75,88% | C = 75,23% |
| H = 5,92% | H = 6,29% |
| N = 5,53% | N = 5,59%. |

$C_9 H_6 OH . N . C_7 H_7 OH.$

---

Es war von Interesse auch ein substituiertes o-Oxychinolin bezüglich seiner Additionsfähigkeit von Halogenalkyl zu untersuchen. Versuche in dieser Richtung sind bereits von Giwartowsky[1]) im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt worden, der, allerdings

---

[1]) Giwartowsky, Freiburger Inaug.-Diss. 1892.

mit sehr geringem Erfolg, Jodmethyl an das meta-ana-Dibrom-o-Oxychinolin addirte.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass ein einfach substituiertes Oxychinolin leichter addiren würde, als ein zweifach substituiertes, wählte ich zu meinen Versuchen das ana-Brom-o-Oxychinolin. Dasselbe entsteht nach den von Claus und Howitz[1]) ausgeführten Untersuchungen durch direkte Bromirung des o-Oxychinolins in Eisessig-Lösung neben dem meta-ana-Dibrom-o-Oxychinolin.

Das Monobromoxychinolin wurde mit Jodmethyl in molekularen Mengen 4—5 Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt; es hatte danach offenbar keine Einwirkung stattgefunden, da die Masse gänzlich unverändert geblieben war. Bei weiteren Versuchen fand sich die Temperatur von 130—135° als die geeignetste; erhitzt man höher, so erhält man beinahe ausschliesslich Polyjodide, während bei niedrigerer Temperatur keine oder doch eine sehr unvollständige Einwirkung stattfindet. Freilich ist die Ausbeute an Jodmethylat auch bei der angegebenen Temperatur eine recht geringe: von 10 g Bromoxychinolin und 10 g Jodmethyl, die 6—8 Stunden auf 135° erhizt wurden, erhielt ich durchschnittlich nie mehr als 4—5 g Jodmethylat, was einer Ausbeute von 20—25 % entspricht. Das Reaktionsprodukt bildete dann eine braune zum Theil krystallinische Masse, die mit Aether öfters ausgekocht und in Wasser gelöst wurde. Dabei blieben die Polyjodide, von denen sich stets eine nicht unbeträchtliche Menge bildete, in der Hauptsache ungelöst. Aus der eingeengten und zur Entfernung der Polyjodide, die sich als schmutzigbrauner Niederschlag abschieden, öfters filtrierten Lösung krystallisiert das Jodmethylat in goldgelben Blättchen

---

[1]) Journ. pr. Ch. 44, 444 ff.

vom Schmelzpunkt 157°. Dieselben lösen sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, dagegen sind sie in Alkohol verhältnismässig leicht löslich und werden aus dieser Lösung durch Aether als feines schwefelgelbes Pulver gefällt.

Wasserbestimmung des bei 100° getrockneten Körpers.

0,2805 g Substanz ergaben 0,0145 g $H_2O$ = 5,16 %.

Berechnet für:

$C_9 H_5 Br OH . N . CH_3 J + H_2O$

$H_2O$ = 4,7 %.

Gefunden: $H_2O$ = 5,16 %.

Jodbestimmung:

Das Jod wurde gewichtsanalytisch durch Fällen mit Silbernitrat als Ag J bestimmt.

0,2660 wasserfreie Substanz ergaben: 0,1693 g Ag J

entsprechend: 0,091494 g J = 34,36 %.

Berechnet für:

$C_9 H_5 Br OH N . CH_3 J$

J = 34,70 %.

Gefunden: J = 34,36 %.

---

## Einwirkung von Alkali und feuchtem Silberoxyd auf das Monobromoxychinolinjodmethylat.

Hier war es hauptsächlich von Interesse, zu untersuchen, ob und in welcher Weise der Eintritt von Halogen in den Benzolkern des Oxychinolins den Verlauf der Verseifung modifiziert und insbesondere die Existenzfähigkeit eines, den früher beschriebenen analogen, intermediären Produkts festzustellen.

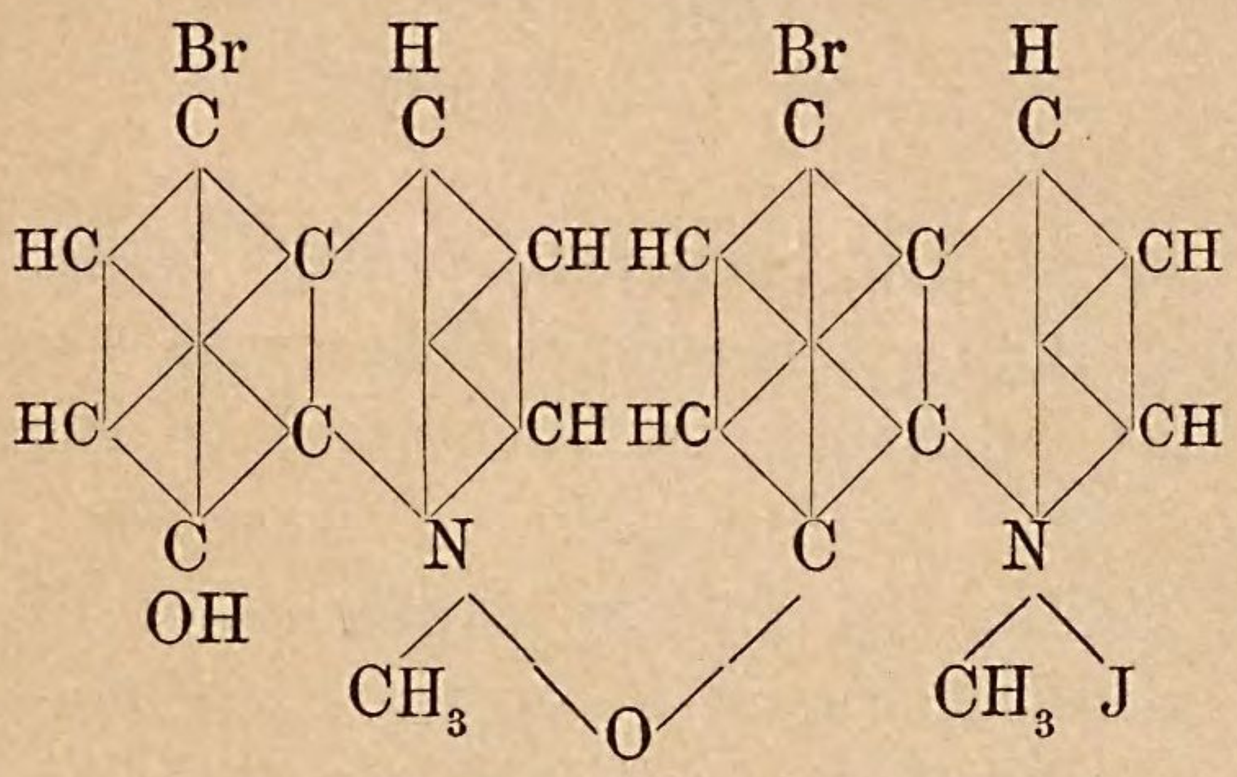
Zum ersten diesbezüglichen Versuch wurde Aetzkali verwendet. Zu der wässrigen Lösung des Jodmethylats wurde in der Kälte genau die berechnete Menge Kalilauge gegeben. Nach kurzer Zeit erfolgte die Ausscheidung von kleinen blutroten Nädelchen. Dieselben

wurden aus heissem Wasser umkrystallisiert und zeigten dann den Schmelzpunkt 182°.

In kaltem Wasser sind sie ziemlich schwer löslich; leichter in Alkohol. Sie enthalten kein Krystallwasser.

Durch Einwirkung von verdünntem Ammoniak wurde derselbe Körper erhalten.

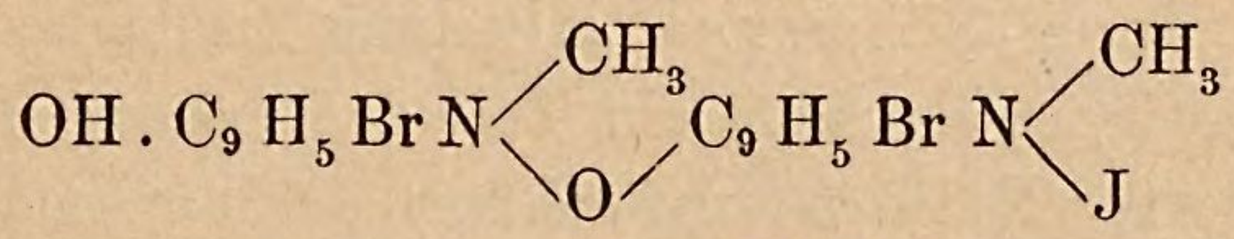
Der Verbindung kommt nach der Analyse folgende Konstitution zu:




Die Jodbestimmung der Substanz ergab folgende Resultate:

0,2163 g Substanz ergaben: 0,0845 g Ag J entsprechend 0,04566 g J = 21,11 %.

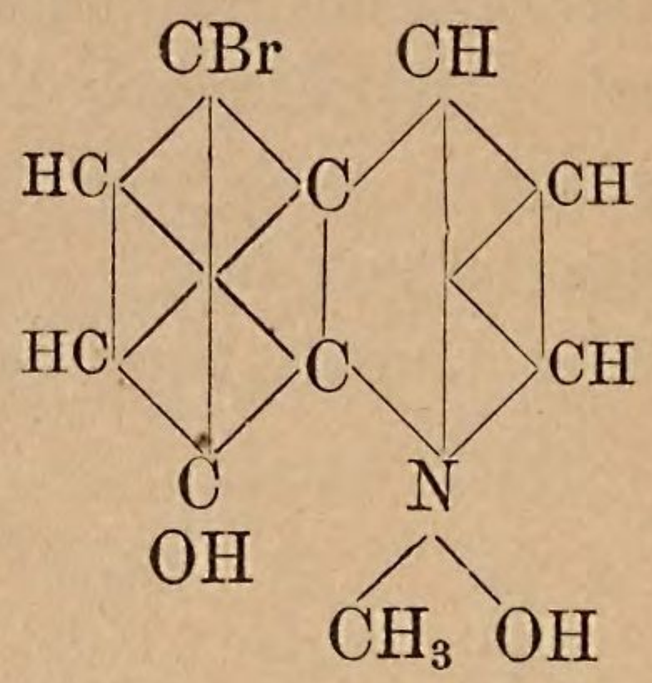
Berechnet für:




J = 21,01 %.

Gefunden: J = 21,11 %.

Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd erhielt ich das a-Brom-o-Oxychinolinmethyloxydhydrat.




Das in kleinen Portionen in die wässrige Lösung des Jodmethylats eingetragene Silberoxyd bewirkt sofortigen Farbenumschlag in Dunkelrot und starke alkalische Reaktion der Flüssigkeit. Aus der von dem Silbersalz abfiltrierten Lösung krystallisiert die Base in schönen, tiefdunkelroten Prismen; dieselben sind in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich; aus der alkoholischen Lösung werden sie durch Aether, in dem sie vollkommen unlöslich sind, wieder gefällt. Im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen schmelzen sie bei 180° zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

Die durch Silberoxyd erhaltene Ausbeute ist eine relativ geringe, da stets ein Teil der Lösung der Base verschmiert. Noch unangenehmer fühlbar macht sich dieser Umstand bei der Verwendung von Aetzkali; zwar entsteht durch überschüssiges Kali in der Hitze die Base ebenfalls, aber der Hauptsache nach in Form einer schmierigen Masse, aus der nur sehr schwierig etwas Krystallinisches zu erhalten ist.

## Spaltung intermediärer Produkte durch verdünnte Säuren.

Claus und Howitz hatten schon früher[1]) Untersuchungen mitgeteilt über die Spaltung des durch Einwirkung von einem halben Molekül Alkali auf ein Molekül o-Oxychinolinjodmethylat entstehenden Produkts durch Salzsäure, damals hauptsächlich zu dem Zweck, einen Nachweis für die von ihnen angegebene Konstitution der Verbindung zu erbringen.

Im Nachstehenden habe ich das Verhalten einiger analog konstruirter Verbindungen gegen eine andere Säure untersucht.

---

## Einwirkung von Salpetersäure auf das intermediäre Produkt des Jodmethylats.

Eine konzentrierte wässrige Lösung des intermediären Produkts des o-Oxychinolinjodmethylats wurde vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert; an dem Farbenumschlag von Rot in Gelb liess sich die Grenze des Salpetersäurezusatzes leicht erkennen.

Nach längerem Stehen schieden sich gelbe Krystalle ab, die abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert

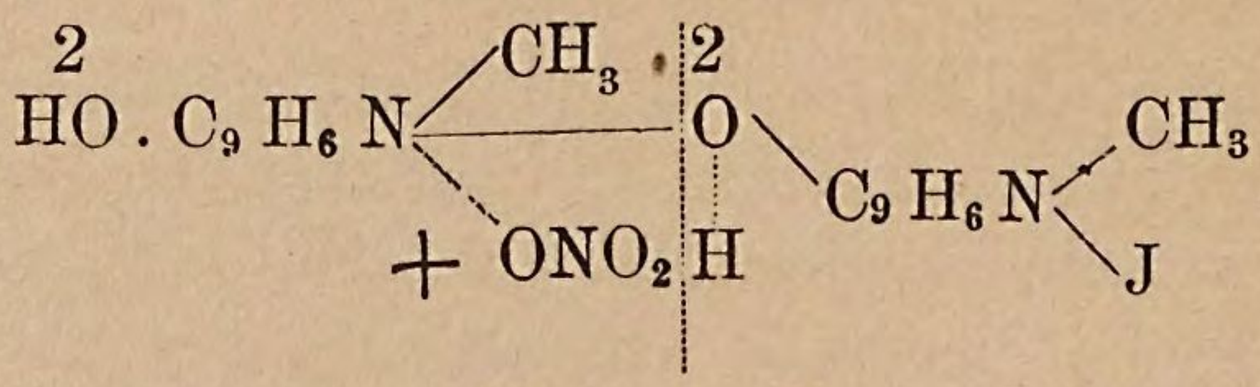
---

[1]) Journ. pr. Ch. 42, 226 ff.

wurden. Es krystallisierten gelbe Blättchen, die den Schmelzpunkt 168° aufwiesen. Silbernitrat fällte aus ihrer Lösung gelbes Jodsilber.

Aus dem Filtrat schieden sich beim Eindunsten dunkelgelbe Nadeln und Prismen ab, die aus Wasser umkrystallisirt mit Silbernitrat keine Fällung mehr ergaben. Im Schmelzpunktbestimmungsrohre schmelzen sie bei 128°.

Die Zerlegung des intermediären Produkts geht nach folgender Formel vor sich:




Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle bestehen demnach aus dem relativ schwer löslichen o-Oxychinolinjodmethylat, wie sowohl der übereinstimmende Schmelzpunkt wie auch die Jodreaktion beweisen; die zuletzt ausgefallenen dunkelgelben Nadeln und Prismen dagegen sind o-Oxychinolinmethylnitrat.

Zum Vergleich stellte ich das Methylnitrat direkt durch Neutralisieren einer Auflösung des Methyloxydhydrats in Wasser mit verdünnter Salpetersäure einerseits, sowie andererseits durch Umsetzung des Jodmethylats mit salpetersaurem Silber dar; die beiden so erhaltenen Producte zeigten sich in Krystallform mit dem durch Spaltung des intermediären Produkts erhaltenen durchaus gleich; auch der Schmelzpunkt stimmte überein.

---

## Einwirkung von Salpetersäure auf das intermediäre Produkt des Chlorbenzylats.

Die konzentrierte wässrige Lösung des intermediären Chlorids wurde mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert;

die eingeengte Lösung lieferte prachtvolle grosse dunkelgelbe tafel- bezw. säulenförmige Krystalle; dieselben ergaben mit Silbernitrat keine Chlorreaktion, sind also als Benzylnitrat anzusprechen. Ihr Schmelzpunkt ist 55°.

Aus der Mutterlauge schieden sich nach längerem Stehen gelbe Nadeln und Prismen ab, die zu einzelnen Gruppen vereinigt waren. In ihrer wässrigen Lösung gab Silbernitrat einen Niederschlag von Chlorsilber: Ihr Schmelzpunkt liegt bei 182° und ist derselbe wie der des direkt dargestellten wasserfreien Chlorbenzylats.

Das Benzylnitrat erhielt ich direkt durch Umsetzung des Chlorbenzylats mit der berechneten Menge Silbernitrat. Setzt man zu einer wässrigen Chlorbenzylatlösung die berechneten Menge Silbernitratlösung, so scheidet sich aus dem von dem gebildeten Chlorsilber getrennten Filtrat ein gelbbraunes Oel aus. Durch Verdünnen des Filtrats mit Wasser und starkes Erwärmen geht dieses Oel wieder in Lösung und scheidet sich bei langsamem Verdunsten der Lösung in krystallinischer Form als grosse goldgelbe Prismen und Säulen aus, deren Schmelzpunkt bei 157° liegt. In kaltem Wasser ist das so gewonnene Benzylnitrat wenig löslich, leichter in Alkohol und heissem Wasser; aus zu konzentrierten wässrigen Lösungen scheidet es sich meist in Form des erwähnten Oels ab, das erst nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt.

Nachdem der Nachweis geführt war, dass Salpetersäure die intermediären Produkte der Halogenalkylate des o-Oxychinolins in zwei verschiedene Verbindungen, nämlich einerseits in das ursprüngliche Halogenalkylat, andererseits in das Alkylnitrat zerlegt, war es von Interesse, die intermediären Verbindungen aus den Alkylnitraten herzustellen und diese dann durch Halogenwasserstoff wieder in Halogenalkylat und Alkylnitrat zu

zerlegen. Die so erhaltenen Spaltungsprodukte sollten mit den, durch Einwirkung von Salpetersäure auf die intermediären Verbindungen der Halogenalkylate entstehenden, Zersetzungsprodukten direkt verglichen werden.

Ich suchte zuerst das intermediäre Produkt des Benzylnitrats darzustellen.

Zu der wässrigen Lösung des Nitrats liess ich aus einer Bürette die berechnete Anzahl Kubikcentimeter einer fünfprozentigen Kalilauge zufliessen. Es erfolgte die Ausscheidung eines voluminösen orangeroten Niederschlags, der sich beim Umrühren wieder löste. Aus der eingeengten Lösung krystallisierten dunkelrote Nadeln und Prismen. Dieselben lösen sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem und Alkohol; in Aether sind sie durchaus unlöslich. Die Lösung der Nadeln zeigte alkalische Reaktion.

Aus der von den roten Nadeln abgegossenen Mutterlauge krystallisierten nach längerem Stehen zwei Arten von Krystallen, nämlich gelbe Prismen vom Schmelzpunkt des Benzylnitrats und lange Säulen, die sich als salpetersaures Kali erwiesen: Die grossen, dunkelroten Prismen zeigten den Schmelzpunkt 66°.

Die mit Salzsäure neutralisierte wässrige Lösung derselben lieferte beim Verdunsten die goldgelben, zu einzelnen Gruppen vereinigten Prismen des Chlorbenzylats vom Schmelzpunkt 75°.

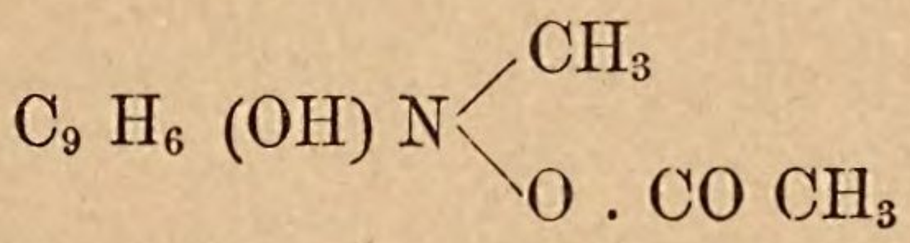
Alle diese Erscheinungen beweisen zur Evidenz, dass das Benzylnitrat nicht im Stande ist, mit der Hälfte Kali ein intermediäres Produkt zu bilden.

Dieses auffallende Verhalten des Benzylnitrats veranlasste mich, auch das oben beschriebene Methylnitrat bezüglich seiner Reaktionsfähigkeit gegen Kali zu untersuchen. Es wurde zu der wässrigen Lösung des Nitrats anfangs nur ein kleiner Theil der für die Bildung eines

intermediären Produkts berechneten Kalimenge zugesetzt und die dadurch rot gefärbte Lösung geprüft; dieselbe zeigte deutlich alkalische Reaktion. Nachdem der Rest der Kalilösung zugesetzt war, wurde die Lösung eingeengt und ergab nun ebenfalls drei Arten Krystalle: grosse, dunkelrote Prismen basischen Charakters, die den Schmelzpunkt des Methyloxydhydrats (ca. 114°) zeigten und durch Jodwasserstoffsäure wieder in das Jodmethylat übergingen; ferner gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt des Methylnitrats (128°) und lange Säulen von salpetersaurem Kali.

Nach den vorbeschriebenen Untersuchungen besitzen die Nitrate überhaupt nicht die Fähigkeit, intermediäre Producte zu bilden. Dieses merkwürdige Verhalten der Alkylnitrate forderte zur Ausdehnung der Versuche auf das Alkylat einer weiteren einbasischen Säure auf. Ich wählte als solche die Essigsäure.

Das o-Oxychinolinmetylacetat,



wurde erhalten durch Neutralisation einer wässrigen Lösung des Methyloxydhydrats mit Essigsäure. Die bis zur Syrupdicke eingedampfte Lösung wurde mehrere Male mit absolutem Aether überschichtet und lieferte schliesslich das Acetat als eine teigige, zum Theil krystallinische Masse, die auf Thontellern rasch getrocknet wurde. Das orangegelb gefärbte Acetat ist ungemein hygroskopisch und in Folge dessen in krystallinischer Form nur äusserst schwer zu erhalten; in Alkohol ist es sehr leicht löslich; Aether fällt es daraus in Form eines dicken braunen Oels. Sein Schmelzpunkt liegt bei 131°.

Eine wässrige, mit der Hälfte Kali behandelte Lösung des Acetats, zeigte sofort nach Eintragen des Kalis alkalische Reaktion und lieferte beim Verdunsten rote Nädelchen. Bei der relativ leichten Löslichkeit derselben in Wasser war eine Reinigung derselben von der anhängenden Mutterlauge durch Auswaschen ausgeschlossen; die ganze Lösung wurde desshalb nahezu bis zur Trockene eingedampft und des öfteren mit Chloroform ausgekocht. Die erwähnten roten Nädelchen gingen dabei mit der für die Alkyloxydhydrate des o-Oxychinolins charakteristischen dunkelvioletten Farbe in Lösung, die beim Verdunsten rote Nadeln ausschied, die den Schmelzpunkt des Methyloxydhydrates zeigten. Der braun gefärbte Rückstand des Chloroformauszugs wurde mit einigen Tropfen verdünnter Kalilauge versetzt, wodurch abermals Rotfärbung und alkalische Reaktion der Lösung hervorgerufen wurde. Beim Ausschütteln derselben mit Chloroform wurde dieses violett gefärbt und lieferte beim Verdunsten die roten Nadeln des Methyloxydhydrats: ein Beweis, dass der braune Rückstand noch unzersetztes Acetat enthalten hatte.

Es ist demnach auch für das Methylacetat die Bildung eines intermediären Products ausgeschlossen und wir werden wohl anzunehmen haben, dass die Bildung von Zwischenprodukten, wie sie bei den Halogenalkylaten des o-Oxychinolins beobachtet wurde, bei den Alkylaten der Sauerstoffsäuren, gleichviel ob letztere ein- oder zweibasisch sind, nicht stattfindet.

Die bisher behandelten Halogenalkylate ergaben bei der Verseifung mit Alkali zunächst intermediäre Produkte und erst bei weiterer Einwirkung desselben Basen, mit feuchtem Silberoxyd dagegen nur Basen.

Frühere Untersuchungen von Claus, Howitz und Vis[1]) hatten ergeben, dass der Eintritt von Alkyl in die Hydroxylgruppe des p- und o-Oxychinolins den Charakter dieser derart ändert, dass dieselben nun durch Einwirkung von Alkali ätherlösliche Basen bilden.

Da die vorangegangenen Untersuchungen über das verätherte o-Oxychinolin nur vorläufige waren, so habe ich in Nachfolgendem das Verhalten einiger Halogenalkylate des o-Aethoxychinolins gegen Alkali und feuchtes Silberoxyd, sowie bei der Oxydation einer genaueren Betrachtung unterzogen.

Das o-Aethoxychinolin, das mir von Herrn Dr. Vis in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt wurde, bildet ein schwach gelb gefärbtes, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer lösliches Oel vom Siedepunkt 282—286°.

---

### o-Aethoxychinolinjodmethylat:

$C_9 H_6 (OC_2 H_5) N . CH_3 J.$

Zur Darstellung desselben wurden die Componenten in molekularen Mengen zusammengebracht. Das Gemenge

---

[1]) Journ. pr. Ch. 43, 518, 519.

nahm nach einigen Minuten eine orangegelbe Farbe an und erwärmte sich lebhaft. Es wurde desshalb in Eiswasser gekühlt. Unterlässt man die Kühlung, so geht die Reaktion zu stürmisch vor sich und es bilden sich zum Teil Schmieren. Die normal verlaufene Reaktion ergiebt eine feste orangegelbe Masse. Die Addition erfolgt also bei dem verätherten o-Oxychinolin ganz bedeutend leichter als beim o-Oxychinolin.

Die Reaktionsmasse wurde in heissem Wasser gelöst und lieferte beim Erkalten kurze derbe, gelbe Prismen; dieselben sind in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich; sie schmelzen bei 200°.

Krystallwasser enthält das Jodmethylat nicht.

Jodbestimmung der lufttrockenen Substanz.

0,2793 g Substanz ergaben:
0,2063 g Ag J entsprechend
0,11149 g J = 39,91 %.

Berechnet für:
$C_9 H_6 (OC_2 H_5) N . CH_3 J.$
J = 40,3 %.
Gefunden: J = 39,91 %.

---

## o-Aethoxychinolinchlormethylat:

$C_9 H_6 (OC_2 H_5) N . CH_3 Cl.$

Dasselbe wurde dargestellt durch Umsetzung des Jodmethylats mit Chlorsilber. Eine wässrige Lösung des Jodmethylats wurde längere Zeit mit der berechneten Menge Chlorsilber gekocht. Aus der von den Silbersalzen abfiltrierten Lösung krystallisierten hellgrün gefärbte Nädelchen vom Schmelzpunkt 107°; dieselben sind sowohl in Wasser als in Alkohol ausserordentlich leicht löslich.

Wasserbestimmung der bei 100° getrockneten Verbindung.

0,2685 g Substanz ergaben:
0,0378 g $H_2O$ = 14,07 %.

Berechnet für:

$C_9 H_6 (O C_2 H_5) N . CH_3 Cl + 2 H_2O$.

$H_2O$ = 13,84 %.

Gefunden: $H_2O$ = 14,07 %.

Chlorbestimmung.

Das Chlor wurde durch Fällen mit Silbernitrat als Ag Cl bestimmt.

0,2307 g wasserfreie Substanz ergaben:
0,1464 g Ag Cl entsprechend
0,036217 g Cl = 15,69 %.

Berechnet für:

$C_9 H_6 (O C_2 H_5) N . CH_3 Cl$.

Cl = 15,84 %.

Gefunden: Cl = 15,69 %.

---

## Einwirkung von Alkali und feuchtem Silberoxyd auf o-Aethoxychinolinhalogenalkylate.

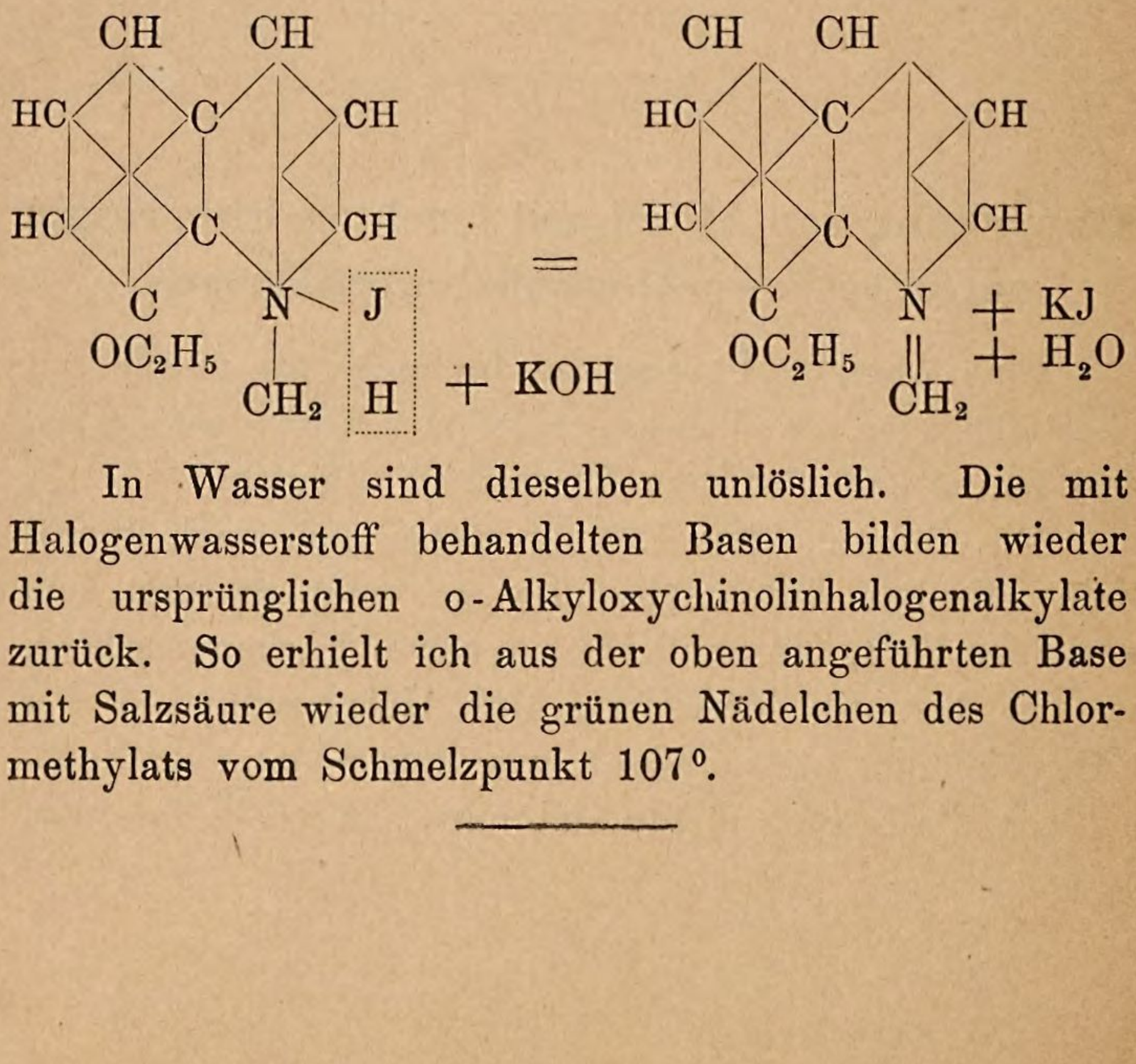
Eine wässrige Lösung des Jodmethylats wurde mit überschüssiger, ziemlich konzentrierter Kalilauge versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbad digeriert.

Die anfangs klare Lösung trübte sich nach kurzer Zeit, offenbar durch Absonderung eines äusserst fein verteilten Oels; ein ähnlicher intensiver Farbenumschlag, wie er bei der Verseifung der Halogenalkylate des o-Oxychinolins stets auftrat, war hier nicht zu beobachten; die Lösung färbte sich nur ganz wenig dunkler.

Das Reaktionsgemisch wurde mehrere Male mit absolutem Aether ausgeschüttelt, wodurch das in demselben suspendierte Oel mit gelber Farbe in den Aether ging und nach dem Verdunsten desselben als ziemlich zäher, bräunlichgelber öliger Rückstand von ausgesprochenem basischem Charakter auf dem Boden des Gefässes zurückblieb.

Bei der Verwendung von feuchtem Silberoxyd war der Verlauf der Reaktion durchgehends der nämliche; auch hier entsteht die ätherlösliche Base. Die o-Alkyloxychinolinhalogenalkylate unterscheiden sich also durch dieses Verhalten gegen feuchtes Silberoxyd scharf von den entsprechenden Derivaten des p-Alkyloxychinolins, welche letztere damit nicht die ätherlöslichen, sauerstofffreien Chinoliniumbasen, sondern die wahren, in Aether unlöslichen Ammoniumoxydhydrate bilden.

Die Constitution der Alkylenammoniumbasen ist aus ihrer Bildung ersichtlich:



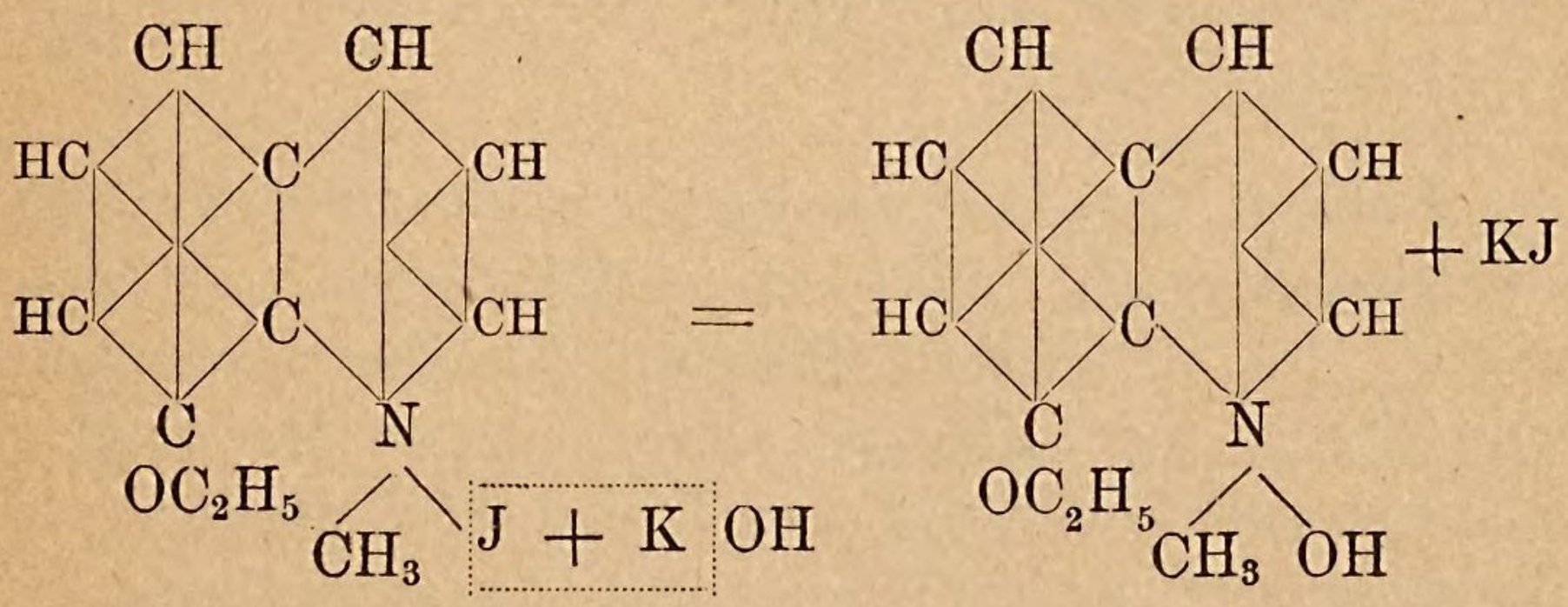

In Wasser sind dieselben unlöslich. Die mit Halogenwasserstoff behandelten Basen bilden wieder die ursprünglichen o-Alkyloxychinolinhalogenalkylate zurück. So erhielt ich aus der oben angeführten Base mit Salzsäure wieder die grünen Nädelchen des Chlormethylats vom Schmelzpunkt 107°.

## Oxydation des o-Aethoxychinolinjodmethylats.

Dieselbe wurde nach der von Decker[1]) angegebenen Methode vermittelst Ferricyankalium in alkalischer Lösung ausgeführt.

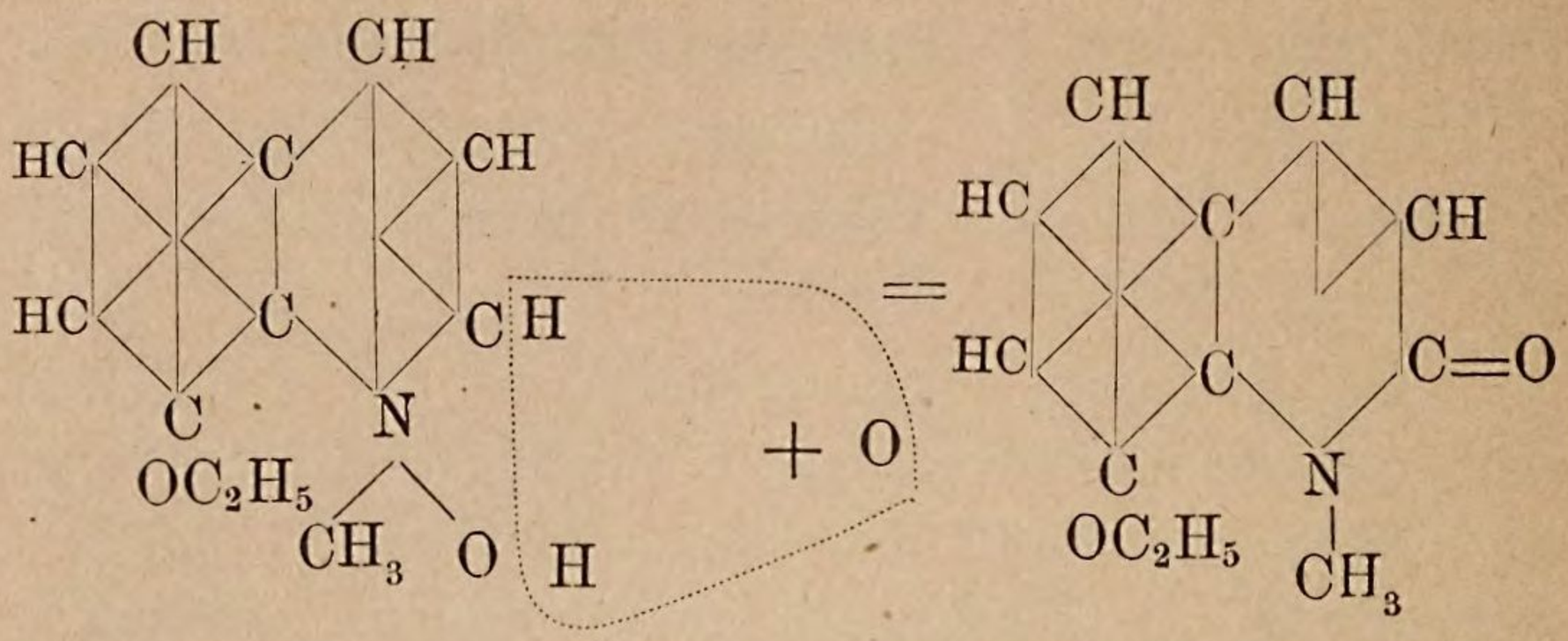
Das in Wasser gelöste Jodmethylat wurde mit etwa zehnprozentiger Natronlauge in ziemlichem Ueberschuss versetzt und sodann die berechnete Menge (auf 1 Molekül Jodmethylat 1 Molekül Ferricyankalium) wässriger Ferricyankaliumlösung langsam eingetragen. Nach kurzer Zeit trübte sich die Reaktionsflüssigkeit und sonderte nach und nach ein orangegelb gefärbtes Oel ab, dessen Ausscheidung durch Einstellen des Gefässes in Eiswasser befördert wurde. Nach völliger Abscheidung wurde das Oel von der darüberstehenden Flüssigkeit getrennt und in Aether gelöst. Aus der ätherischen Lösung schied sich die Verbindung stets wieder als Oel ab, ebenso aus der alkoholischen, und erstarrte erst nach längerem Stehen zu einzelnen harten Krusten. Verhältnismässig gut krystallisiert die Verbindung aus Petroläther, in dem sie übrigens ziemlich schwer löslich ist. Die Krystalle bilden lichtgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 60—61°.

Die Konstitution der Verbindung erhellt aus ihrer Bildungsweise:




---

[1]) Journ. pr. Ch. 45, 162.



Dieselbe ist demnach das o-Aethoxymethylchinolon.

Wie die Chinolone überhaupt besitzt dasselbe kaum noch basischen Charakter; in Säuren ist es infolge dessen nicht mehr löslich.

---

Ausser ihrer direkten Entstehung durch Addition von Halogenalkyl an o-Alkyloxychinolin bilden sich die o-Alkyloxychinolin-halogenalkylate ferner noch durch Addition von Halogenalkyl an die intermediären Produkte der o-Oxychinolinhalogenalkylate, wobei diese in o-Alkyloxychinolin halogenalkylat einerseits und Oxychinolinhalogenalkylat andererseits zerfallen.

Diese Enstehungsweise ist für das o-Methoxychinolinjodmethylat früher von Claus und Howitz[1]) anlässlich der Beweisführung für die von ihnen angegebene Konstitution intermediärer Produkte nachgewiesen worden.

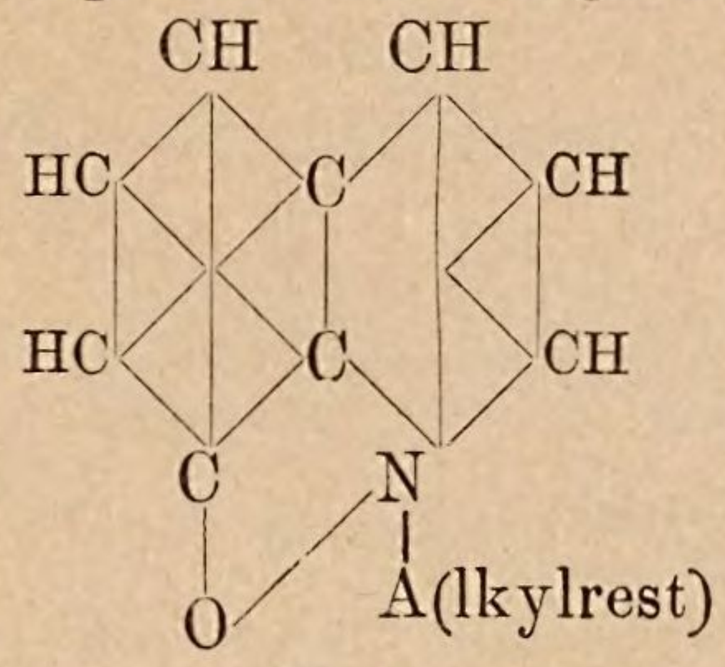
Eine weitere theoretisch interessante Bildungsweise ist diejenige aus den Alkyloxydhydraten des o-Oxychinolins. Dieselben sind nach den Untersuchungen von Claus[2]) im Stande ausser ihrem Krystallwasser noch ein weiteres Molekül Wasser unter Bildung eines inneren Anhydrids abzugeben.

---

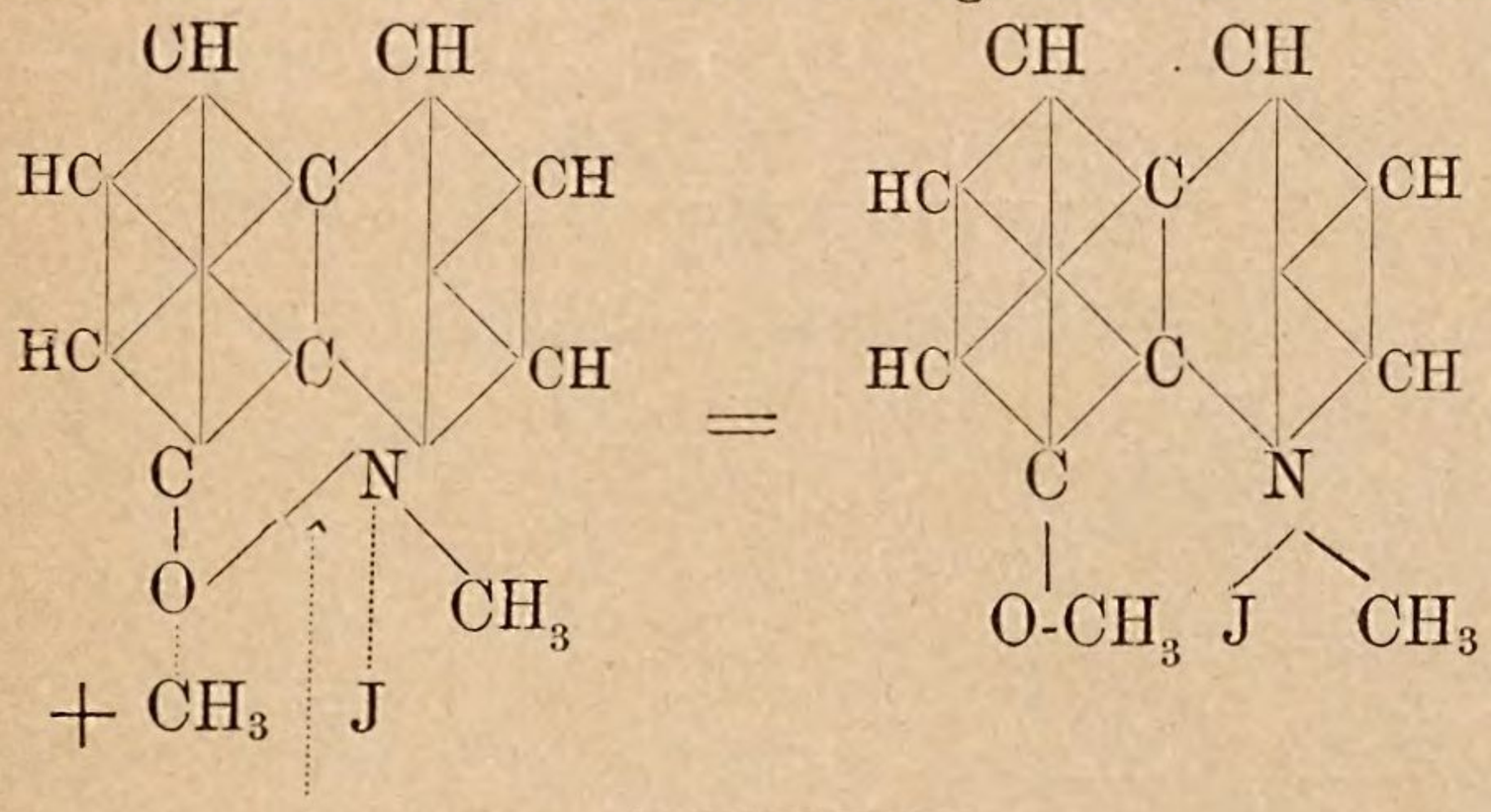
[1]) Journ. pr. Ch. 42, 228.

[2]) Journ. pr. Ch. 43, 523.

Diese Anhydride, die man als Phenolbetaïne bezeichnen kann, entsprechen der folgenden Konstitution:




Bei Einwirkung von Halogenalkyl auf ein solches Betaïn muss sich das erstere in folgender Weise addieren:




---

## Darstellung des o-Methoxychinolinjodmethylats aus dem o-Oxychinolinmethyloxydhydrat.

Das o-Oxychinolinmethyloxydhydrat wurde auf die bekannte Weise durch Umsetzung des o-Oxychinolinjodmethylats mit feuchtem Silberoxyd erhalten.

Eine direkte Krystallwasserbestimmung der krystallisierten Base war ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen ausgeschlossen und wurde daher indirekt durch Ueberführung einer gewogenen Menge derselben in das Chlormethylat und Entwässerung des letzteren ausgeführt.

0,3045 g Substanz ergaben 0,2800 g wasserfreies Chlormethylat entsprechend: 0,2535 g wasserfreier Base, was einem Wasserverlust der letzteren von 0,0510 g = 16,74 % entspricht.

Berechnet für:

$C_9 H_6 OH N . CH_3 OH + 2 H_2O$

$H_2O = 16{,}9\ \%$.

Gefunden: $H_2O = 16{,}74\ \%$.

Verbrennung:

0,2385 g Substanz ergaben: 0,4897 g $CO_2$, entsprechend: 0,1335 g C = 55,99 % und 0,1503 g $H_2O$, entsprechend: 0,0167 g H = 7,00 %.

Stickstoffbestimmung:

0,3600 g Substanz ergaben:

v = 21,8 ccm  h = 16,5°

h = 740 mm  w = 14,241

$$g = \frac{v\,(h-w)}{760\,(1+0{,}00367\,.\,t)}\,.\,0{,}0012562$$

N = 0,024635 g = 6,843 %.

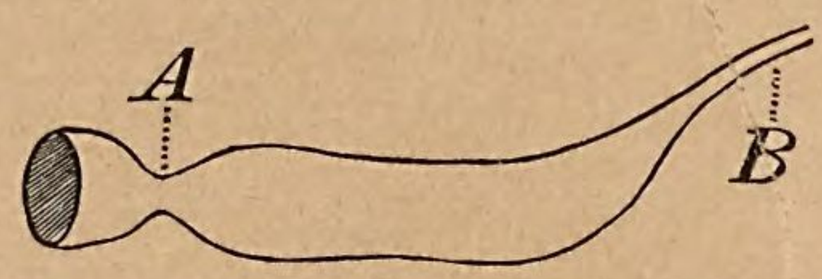
| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 56,33 % | C = 55,99 % |
| H = 7,04 % | H = 7,00 % |
| N = 6,57 % | N = 6,843 % |

für

$C_9 H_6 OH N . CH_3 OH + 2H_2O$

Anhydrisirung der Base.

0,8502 g Methyloxydhydrat wurden in ein etwa 20 cm langes und 1 cm im Durchmesser haltendes starkwandiges Glasrohr von nachstehender Form gebracht. Das einerseits mit einem Trockenapparat, andererseits mit einer Saugpumpe verbundene Rohr wurde im Sandbade etwa 15 Stunden lang auf 70—80° erhitzt und während dieser ganzen Zeit ein mässig



starker Luftstrom durchgesaugt. Nach 15stündigem Erhitzen liess sich keine Gewichtsabnahme mehr konstatieren.

0,8502 g Substanz hatten an Wasser verloren: 0,2122 g = 24,95%.

Berechnet für einen Wasserverlust von 3 Molekülen (2 Moleküle Krystallwasser + 1 Molekül Konstitutionswasser).

$H_2O$ = 25,4 %
Gefunden: $H_2O$ = 24,95 %.

---

## Addition von Jodmethyl an die anhydrisirte Base.

Bei den bisherigen Operationen war hauptsächlich darauf zu sehen, dass die Röhre immer genau verschlossen war, da die anhydrisierte Base mit ungemeiner Begierde Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Die beiderseits mit einem Kautschukverschluss versehene Röhre wurde nun an der Stelle B zugeschmolzen, sodann rasch ein geringer Ueberschuss über die berechnete Menge Jodmethyl zugefügt und darauf die Röhre an der Stelle A ausgezogen. Nach 6-stündigem Erhitzen im Schiessofen auf 110° hatte sich der ursprünglich tiefdunkelrote Röhreninhalt in eine gelbbraune Masse verwandelt. Diesselbe wurde mit Aether ausgewaschen und aus Wasser umkrystallisiert; es resultierten hellgelbe zu kleinen warzenförmigen Gruppen vereinigte Kryställchen, die bei 160° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmelzen; in Wasser und Alkohol lösen sich dieselben ziemlich leicht.

Wie der Schmelzpunkt und die Analyse beweisen, repräsentiert die Verbindung das o-Methoxychinolinjodmethylat, das Claus und Howitz[1]) schon früher

---

[1]) Journ. pr. Ch. 42, 229.

durch Addition von Jodmethyl an den Methylester des o-Oxychinolins erhielten. Auch in seinem Verhalten gegen Alkali entspricht der Körper vollkommen den von Claus und Howitz gemachten Beobachtungen.

Wasserbestimmung.

0,2271 g wasserfreie Substanz ergaben:
0,0129 g $H_2O$ = 5,68 %.

Berechnet für:

$CH_3O \,.\, C_9 H_6N \,.\, CH_3 J + H_2O$,
$H_2O$ = 5,64 %.
Gefunden: $H_2O$ = 5,68 %.

Jodbestimmung.

Das Jod wurde durch Fällen mit Silbernitrat als Ag J bestimmt.

0,2142 g Substanz ergaben:
0,1668 g Ag J entsprechend
0,09014 g J = 42,08 %.

Berechnet für:

$C_9 H_6 O CH_3 N \,.\, CH_3 J$.
J = 42,15 %.
Gefunden: J = 42,08 %.

So gering auch die Bedeutung der oben beschriebenen Methode für die praktische Darstellung der o-Alkyloxychinolinhalogenalkylate ist, so ist dieselbe doch von theoretischer Wichtigkeit, da sie es ermöglicht, von den Halogenalkylaten des o-Oxychinolins zu denjenigen des verätherten o-Oxychinolins zu gelangen.

# Zusammenstellung der Resultate.

1. Aus den Alkylaten der zweibasischen Säuren erhält man mit der Hälfte der zur Zersetzung nöthigen Menge Alkali nicht die entsprechenden intermediären Produkte, wie solche die Halogenalkylate des o-Oxychinolins liefern. —

2. Die komplizierteren Halogenalkylate des o-Oxychinolins bilden sich wesentlich schwerer als die einfachen; mit verdünnten Alkalien in der Kälte liefern die ersteren intermediäre Produkte, die meist in mehreren durch Krystallform und Farbe unterschiedenen Modifikationen auftreten.

Mit feuchtem Silberoxyd entstehen aus den Halogenalkylaten die in Aether unlöslichen quaternären Ammoniumoxydhydrate, ebenso beim Kochen mit konzentrierter Kali- bezw. Natronlauge.

Durch konzentriertes Ammoniak entsteht nur ein Gemisch von Base und intermediärem Produkt, durch Aetzbaryt überhaupt nur das letztere.

Auch die Alkyloxydhydrate zeigen zum Teil verschiedene Krystallform.

3. Das im Benzolkern halogenisierte ana-Brom-o-Oxychinolin addiert Halogenalkyl wesentlich schwerer, als das nicht substituierte. Die Umsetzung der Alkylate mit Alkali und feuchtem Silberoxyd verläuft analog der bei den Halogenalkylaten des o-Oxychinolins beobachteten, d. h. es entsteht intermediäres Produkt und quaternäres Ammoniumoxydhydrat.

4. Durch verdünnte Säuren werden die intermediären Produkte zerlegt in das Säurealkylat und das betreffende Halogenalkylat des o-Oxychinolins. —

5. Die Alkylate der einbasischen Sauerstoffsäuren liefern mit Alkali keine intermediären Produkte, sondern sofort die Basen.

6. Die Halogenalkylate des verätherten o-Oxychinolins entstehen wesentlich leichter als diejenigen des o-Oxychinolins.

Mit Alkali wie mit feuchtem Silberoxyd liefern sie im Gegensatz zu den Alkylaten der verätherten p-Oxychinolin's ätherlösliche, sogenannte Alkylenammoniumbasen.

Bei der Oxydation mit Ferricyankalium nach der Methode von Decker entstehen durch Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff unter Wasseraustritt die sogenannten Chinolone.

7. Indirekt entstehen die Halogenalkylate des o-Alkyloxychinolins aus den o-Oxychinolinalkyloxydhydraten durch Anhydrisierung derselben und Addition von Halogenalkyl an die gebildeten Phenolbetaïne.

Vorliegende Arbeit wurde im hiesigen Universitätslaboratorium auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Claus ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Claus meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen und die mir gütig gewährte Unterstützung bei meinen Arbeiten.

Ebenso bin ich Herrn Professor Dr. C. Willgerodt, sowie Herrn Dr. H. Howitz für ihre mir vielfach freundlichst entgegengebrachte Hilfe zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Freiburg i. B., im August 1894.

**Emil Mohl.**

22. Oe.

BSB Bayerische StaatsBibliothek
MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Mohl, Emil

Ueber die Alkylderivate des Ortho-Oxychinolins

1894
Diss.chem. 28-51
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11587095-2